Ueber
die Wirkung der Sauerstoffspender in der Glasschmelze

(Ein Beitrag zur Erforschung
der Schmelzvorgänge bei technischen Gläsern)

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Claus Kühl

aus Berlin-Lichterfelde

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 1. 1937

Tag der Promotion: 22. 2. 1937

Dr. Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstraße 29.

850

Referenten: Professor Dr. Günther
Professor Dr. Thießen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

Seite

A. Einleitung: Unsere Kenntnis über die Einschmelzvorgänge von Glasgemengen. 5

B. Die Sauerstoffspender im Gemenge; Vorstellungen über ihre Wirkung.

a) für die Läuterung der Schmelze (mit besonderer Berücksichtigung des Arseniks). 9

b) für die chemische Entfärbung. 15

C. Problemstellung für die vorliegende Untersuchung. . . . 19

D. Experimenteller Teil.

I. Herstellung der Gemenge und Gläser.

1. Gemenge. 21
2. Gläser. 23

II. Analytische Untersuchungen.

a) Methodisches zur Bestimmung von

1. Nitrat und Nitrit, ... 25
2. Arsenik und Arsensäure, ... 26
3. Bleidioxyd, ... 28
4. Braunstein. 28

b) Untersuchungsreihen mit Zusatz von

1. Nitrat, ... 28
2. Arsenik, ... 34
3. Bleidioxyd, ... 35
4. Braunstein. 38

c) Vergleich der Untersuchungsreihen. 39

III. Tensimetrische Untersuchungen. 41

a) Apparatur. 42

b) Ergebnisse. 43

Seite

IV. Optische Untersuchungen.
a) Methodisches. 49
b) Untersuchungen an gefärbten Gläsern. 50
1. Eisen-Arsen-Gläser.
aa) ohne Salpeter. 51
bb) mit Salpeter. 52
2. Eisen-Cer-Gläser. 53
3. Eisen-Mangan-Gläser nach Messungen von Turner und Weyl. 54
4. Mangan-Arsen-Gläser. 56
5. Mangan-Cer-Gläser. 58
V. Nachweis des Auftretens einer Glasschmelze durch Fluoreszenz.
a) Methode. 83
b) Untersuchungsreihen. 84

E. Diskussion der Ergebnisse.
a) Hinsichtlich der Läuterung. 86
b) Hinsichtlich der Entfärbung. 90

F. Schluß: Ausblick auf eine weitere Bearbeitung der Einschmelzvorgänge. 95

A. Unsere Kenntnis über die Einschmelzvorgänge von Glasgemengen.

Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, unsere Kenntnisse über die Einschmelzvorgänge bei Glasgemengen zu vertiefen; insbesondere soll die Wirkung derjenigen Bestandteile untersucht werden, welche während des Schmelzvorganges Sauerstoff abgeben.

Bedenkt man, daß die Kunst des Glasschmelzens sehr alt ist, und daß dieser Zweig der chemischen Technologie bald zu hoher Bedeutung gelangte, so wird es verständlich, daß man schon frühzeitig mit Untersuchungen über die wichtigsten glasbildenden Reaktionen begonnen hat. Schon in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts haben sich P. Yorke,[1] C. L. Bloxam,[2] W. Odling,[3] T. Scheerer,[4] P. Ebell[5] und E. Mallard[6] mit den Umsetzungen zwischen Alkalikarbonaten und Kieselsäure befaßt. Im Anfang standen diese Arbeiten noch unter der damals üblichen Vorstellung, daß Gläser definierte chemische Verbindungen seien. Formeln für solche Verbindungen wurden schon 1830 von Dumas und später von R. Weber und E. Tscheuschner[7] aufgestellt. Erst später lernte man, die Reaktionen der Glasbildung vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre aus zu betrachten, und auf dieser neuen Grundlage wurde es dann verständlich, warum

1. P. Yorke, Phil. Trans., Bd. 147, Jg. 1857, S. 533.
2. C. L. Bloxam, J. Chem. Soc., Bd. 12, Jg. 1859, S. 177.
3. W. Odling, Phil. Mag. (IV), Bd. 18, Jg. 1859, S. 368.
4. T. Scheerer, Liebigs Ann., Bd. 116, Jg. 1860, S. 129.
5. P. Ebell, Ber. Dtsch. Chem. Ges., Bd. 11, Jg. 1878, S. 1136.
6. E. Mallard, Compt. rend., Bd. 75, Jg. 1872, S. 472; Ann. Chim. Phys. (IV), Bd. 28, Jg. 1873, S. 88.
7. Über die historische Entwicklung des Begriffes Glas siehe E. Zschimmer, Theorie der Glasschmelzkunst, Jena 1923.

eine gegebene Menge Kieselsäure je nach den äußeren Bedingungen, wie Kohlensäuredruck, Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze, ganz verschiedene Mengen Kohlensäure auszutreiben vermag. Diese Erkenntnis wurde z. B. aus den Untersuchungen von N. M. v. Wittorf[8] gewonnen und später durch die grundlegenden Gleichgewichtsmessungen im System K_2O — CaO — SiO_2 — CO_2 von P. Niggli[9] quantitativ belegt. Sind auch die Versuche von Niggli in basischeren Schmelzen durchgeführt, als sie den technischen Gläsern entsprechen, so lassen sich doch die aus ihnen gewonnenen Erkenntnisse im wesentlichen auch auf die letzteren übertragen, denn es konnte gezeigt werden, daß echte Gleichgewichte mit der Gasphase auch bei sauren Silikatschmelzen vorhanden sind. Wählt man nur genügend hohe Kohlensäuredrucke, so gelingt es, auch aus sauren Natronsilikatschmelzen Natriumkarbonat zur Auskristallisation zu bringen, wie W. Weyl[10] bei der Behandlung solcher Schmelzen unter hohen Drucken von über 1000 at zeigen konnte.

Über die Temperaturen, bei denen die einzelnen Gemengebestandteile miteinander zu reagieren beginnen, schwanken die Angaben beträchtlich; sie werden je nach der Empfindlichkeit der Methode höher oder niedriger gefunden. Meist zu hoch liegen diejenigen Werte, die durch Aufnahme von Erhitzungskurven gewonnen worden sind. Die Reaktionen in silikatischen Systemen verlaufen eben viel zu langsam, als daß mit der Methode der Erhitzungskurven zuverlässige Ergebnisse erhalten werden könnten. So fand beispielsweise A. Hedvall,[11] daß zwischen Kieselsäure und Kalk unterhalb 1000 ° keine merkliche Reaktion stattfindet, und auch G. Tammann und W. Oelsen[12] kamen noch zu dem Ergebnis, daß Silikatbildung in Glasgemengen erst oberhalb 600 ° beginnt. Dagegen fanden W. E. S. Turner[13] und seine Mit-

8. N. M. von Wittorf, Z. anorg. Chem., Bd. 39, Jg. 1904, S. 187.
9. P. Niggli, Z. anorg. Chem., Bd. 84, Jg. 1913, S. 229.
10. W. Weyl, Glastechn. Berichte, 9., Jg. 1931, S. 641.
11. J. A. Hedvall, Z. anorg. Chem., Bd. 98, Jg. 1916, S. 47 und 57.
12. G. Tammann und G. Oelsen, Z. anorg. Chem., Bd. 193, Jg. 1930, S. 245—269.
13. I. T. Howarth und W. E. S. Turner, The Decomposition of Sodium Carbonate by Heat. Journ. Soc. Glass Technol. 14, 1930, S. 394—401. (Glastechn. Ber. Bd. 9, 1931, S. 218—221.)

arbeiter, daß im glasbildenden Gemenge tatsächlich schon unterhalb 400 ° chemische Reaktionen einsetzen. Diese Forscher maßen zunächst die Dissoziationsdrucke der reinen Alkalikarbonate und zeigten dann, daß bei Gegenwart von Kieselsäure schon bei sehr viel niedrigeren Temperaturen meßbare Mengen Kohlensäure abgespalten werden.

Viel verwandt wurden auch analytische Methoden, so z. B. die Bestimmung der löslich gewordenen Kieselsäure oder die Extraktion der unveränderten Karbonate aus dem Gemenge. Durch Anwendung beider Verfahren auf die Reaktionen zwischen Calciumcarbonat und Calciumsulfat mit Kieselsäure und Tonerde zeigte J. W. Cobb,[14] daß hier die Austreibung der Kohlensäure und der Schwefelsäure schon bei sehr niedrigen Temperaturen beginnt und durch Einwirkung der festen Phasen aufeinander zustande kommt. Ebenso fanden H. F. Krause und W. Weyl[15] durch analytische Untersuchungen, daß auch zwischen Natriumkarbonat, Bariumkarbonat und Kieselsäure schon ohne Vermittlung einer Schmelzphase ein erheblicher Umsatz erfolgt. Zum Nachweis des ersten Auftretens der Schmelzphase wurde bei dieser Untersuchung die elektrische Leitfähigkeit benutzt.

The Dissociation of Lithium Carbonate and Potassium Carbonate, Journ. Soc. Glass Technol. 15, 1931, S. 360—364.

G. H. Whiting und W. E. S. Turner, The Decomposition Pressure and the Rate of Decomposition of Calcium Carbonate. Journ. Soc. Glass Technol. 14, 1930, S. 409—424. (Dissoziationsdruck und -geschwindigkeit des Calciumcarbonates. Glastechn. Ber. 9, 1931, S. 226—232.)

I. T. Howarth und W. E. S. Turner, The reaction between Sodium Carbonate and Silica as measured by the Decomposition Pressure, Journ. Soc. Glass Technol. 14, 1930, S. 402—409. Die Reaktion zwischen Natriumkarbonat und Kieselsäure, gemessen durch den Zersetzungsdruck. (Glastechn. Ber. 9, 1931, S. 222—225.)

W. Maskill, G. H. Whiting und W. E. S. Turner, The Reaction between Calcium Carbonate and Silica. Journ. Soc. Glass Technol. 16, 1932, S. 94—110.

I. T. Howarth, W. Maskill und W. E. S. Turner, The Rate of Reaction between Silica and Sodium Carbonate at Different Temperatures and the Process of Vitrification. Journ. Soc. Glass Technol. 17, 1933, S. 25—49.

14. I. W. Cobb, J. Soc. chem. Ind. 29, 1910, S. 69, 250, 335, 399, 608 und 799.

15. H. F. Krause und W. Weyl, Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 163, Jg. 1927, S. 355.

Es könnten hier noch verschiedene andere, ähnlich gerichtete Arbeiten erwähnt werden; indessen sei auf die zusammenfassende Darstellung der wissenschaftlichen Grundlagen des Glasschmelzens von W. E. S. Turner[16] verwiesen, da die Reaktionen zwischen festen Phasen für die Technik des Glasschmelzens insofern von untergeordneter Bedeutung sind, als in den Schmelzöfen der Praxis das niedrige Temperaturgebiet sehr rasch durchschritten wird.

Den wissenschaftlichen Untersuchungen kann eine stattliche Anzahl solcher Arbeiten an die Seite gestellt werden, welche sich mit technologischen Problemen befassen. Im Mittelpunkt steht hierbei meist die Einschmelzgeschwindigkeit und ihre Beeinflussung durch Korngröße, durch Feuchtigkeit und vor allem durch beschleunigende Zusätze. Hier sei auf die Versuche von F. H. Zschacke aufmerksam gemacht, der gemeinsam mit U. Linde[17] die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Sand-Soda-Gemischen von der Korngröße des Sandes untersuchte, und der mit I. Vartanian[18] die Wirkung der Borsäure auf die Einschmelzgeschwindigkeit bearbeitete. In ähnlicher Weise konnten K. S. Krakau, J. O. Joffe und A. A. Shakina[19] die schmelzbeschleunigende Wirkung von Arseniaten und gewissen Fluorverbindungen nachweisen. Weiterhin sei die Arbeit von I. Kitaigorodsky und N. Ssolomin[20] erwähnt, in welcher gezeigt wurde, daß die Einschmelzvorgänge dadurch erheblich beschleunigt werden können, daß man das Alkali nicht als Karbonat oder Sulfat, sondern als vorgebildetes Silikat einführt. Auch M. A. Besborodow befaßte sich in mehreren Arbeiten mit dem Studium der Einschmelzvorgänge; in einer Arbeit mit M. F. Schur[21] wurden

16. W. E. S. Turner, Glastechn. Ber., Bd. 9, Jg. 1931, S. 151.

17. U. Linde und F. H. Zschacke, Glastechn. Ber., Bd. 11, Jg. 1933, S. 445—454.

18. F. H. Zschacke und I. Vartanian, Glastechn. Ber., Bd. 13, Jg. 1935, S. 155.

19. K. S. Krakau, J. O. Joffe und A. A. Shakina, Keram. i Steklo 11, (11), Jg. 1935, S. 30.

20. I. Kitaigorodsky und N. Ssolomin, Glastechn. Ber., Bd. 9, Jg. 1931, S. 349.

21. M. A. Besborodow und M. F. Schur, Glass Industry, Bd. 10, Jg. 1929, S. 257.

speziell die chemischen Vorgänge untersucht, die sich bei der Bildung von Alkaliberosilikatgläsern abspielen.

B. Die Sauerstoffspender im Gemenge.

a) Die Läuterung.

Das Einschmelzen eines Glasgemenges ist in seinem ersten Stadium von einer starken Gasentwicklung begleitet; sie ist eine wesentliche und notwendige Begleiterscheinung des Schmelzvorganges und zur Durchmischung und Homogenisierung der Masse unerläßlich. So notwendig die Blasenbildung während des Schmelzens ist, so störend sind die Blasen im fertigen Glase. Man sieht sich daher genötigt, die verbleibenden Gasblasen in irgendeiner Weise auszutreiben, d. h. die Schmelze zu läutern. Hierzu können verschiedene Wege beschritten werden.

Zunächst ist es notwendig, einen geeigneten Temperaturgang einzuhalten, denn eine nachträgliche Temperaturerhöhung eines bereits geläuterten Glases kann zu erneuter Blasenbildung führen. Darum empfiehlt Z s c h i m m e r,[22] das geschmolzene Glas schnell erheblich über die Bildungstemperatur zu erhitzen und dann rasch etwas mit der Temperatur zurückzugehen, um so durch Verminderung der Viskosität und Erhöhung des Gasdruckes im Glase eine beschleunigte Gasabscheidung herbeizuführen und dann das Glas in dem entgasten Zustande zu erhalten (Z s c h i m m e r ' s Verfahren des Temperaturstoßes).

Ein anderes Mittel besteht in dem „Blasen" oder „Bülwern" des Glases. Dieser Vorgang wird dadurch eingeleitet, daß man leicht verdampfbare Stoffe in die Glasschmelze eintaucht und durch deren heftiges Verdampfen die ganze Masse zum Aufwallen bringt. Man verbindet damit eine doppelte Wirkung: Der Glasfluß wird gründlich durchmischt und die Gefahr einer Blasenneubildung vermindert, denn Gasblasen werden häufig auch dadurch neu gebildet, daß sich zwei Schlieren verschiedener Zusammensetzung berühren: so z. B., wenn die Berührung einer karbonathaltigen Schliere mit einer sauren zur Entwicklung von Kohlendioxyd oder — in Sulfat-

22. E. Zschimmer, E. Zimpelmann u. L. Riedel, Sprechsaal, Bd. 59, Jg. 1927, S. 331.

gläsern — die Berührung einer sulfathaltigen Schliere mit einem reduzierenden Stoff zur Bildung von Schwefeldioxyd führt. Über diese Zusammenhänge zwischen Schlieren und Blasen hat H. Jebsen-Marwedel[23] auf Grund technischer Beobachtungen einen sehr interessanten und wertvollen Beitrag gegeben.

Neben der Homogenisierung bewirkt das Bülwern, daß die Blasen in der Schmelze nach oben gerissen werden. Die Wirkung des Bülwerns ist also rein mechanischer Art, und es ist daher gleichgültig, welche Stoffe hierfür benutzt werden. Im allgemeinen taucht man organische Stoffe in die Schmelze ein oder verwendet Stückarsenik.

Neben der mechanischen spielt die chemische Läuterung durch Zusatz langsam wirkender Läuterungsmittel zum Gemenge eine große Rolle. Solche Mittel sind: Arsenik, insbesondere in Verbindung mit Salpeter, ferner Natriumsulfat, Kochsalz, Ammonverbindungen u. a. m. Eine vergleichende Untersuchung dieser Stoffe haben G. Gehlhoff, H. Kalsing und M. Thomas[24] durchgeführt und dabei ihre Wirkung anschaulich erklärt. Danach sind Läuterungsmittel solche Stoffe, die in der Glasschmelze Gase entwickeln, welche den Partialdruck der Kohlensäure vermindern. Im allgemeinen handelt es sich um Sauerstoff abgebende Substanzen; prinzipiell müßte jedoch auch die Entwicklung von anderen Gasen, etwa von Stickstoff, eine läuternde Wirkung besitzen. Die Vorstellungen, welche die genannten Autoren entwickelt haben, mögen hier auszugsweise wiedergegeben werden:

„Scheidet sich nun Kohlendioxyd in die Schmelze hinein ab, so steigt der Partialdruck der Kohlensäure in der Schmelze sehr bald stark an, so daß die Schmelze an Gas übersättigt ist. Das Gas muß sich ausscheiden und geht dorthin, wo der Partialdruck des betreffenden Gases kleiner ist, als in der Schmelze, also in die Ofenatmosphäre, oder, in tieferen Schichten der Schmelze, in vorhandene oder gebildete Blasen oder Gispen. Der Partialdruck der Gase in den Gispen muß kleiner sein als der in der Schmelze, weil ja die Schmelze an Gas übersättigt ist und damit die Gasspannung höher als in der umgebenden Atmosphäre ist.

23. H. Jebsen-Marwedel, Glastechn. Ber., Bd. 10, Jg. 1932, S. 257.

24. G. Gehlhoff, H. Kalsing und M. Thomas, Glastechn. Ber., Bd. 8, Jg. 1930, S. 1.

In der Gasblase kann der Gasdruck aber nicht höher werden, als dem Atmosphärendruck plus dem Druck der überstehenden Flüssigkeitssäule entspricht. Infolgedessen übt die Gasblase auf die gasübersättigte Schmelze quasi eine saugende Wirkung aus. Je mehr Gas die Gispen enthalten, um so niedriger muß der Partialdruck der einzelnen Gase in der Gispe sein, um so stärker also die saugende und damit auch läuternde Wirkung. Sind verschiedene Gase in der Schmelze vorhanden, so scheiden sie sich leichter aus, weil die Summe der Partialdrucke der einzelnen Gase leichter den zur Ausscheidung notwendigen Wert annimmt. Nach Entbindung der ersten größeren Kohlendioxydmenge ist vielleicht die Wirkung der Zugabe von Läuterungsmitteln zum Gemenge zum Teil folgende: Man hat in den Gispen verschiedene Gase und setzt damit den Partialdruck der auszutreibenden Kohlensäure in den Gispen herab. Bei Erhöhung des Läuterungsmittelzusatzes nimmt wahrscheinlich, wenn man Läuterungsmittel anwendet, die sich zum größten Teil erst gegen Ende der Schmelze zersetzen, der Partialdruck der Kohlensäure in den Gispen ab und der des aus dem Läuterungsmittel entwickelten Gases zu. Es muß dann ein Maximum der Läuterungswirkung auftreten, wenn die Drucke beider Arten von Gas annähernd gleich sind. Es ist also bei der Steigerung des Läuterungsmittelzusatzes eine günstigste Dosis zu erwarten und, wie aus unseren Versuchen hervorgeht, auch zu beobachten.

Wählt man als Läuterungszusatz Sauerstoff (Zusatz von Salpeter), so kann man Maßnahmen treffen, durch die dessen Reste von der Schmelze absorbiert werden; man muß nur im Gemenge solche Stoffe eingemischt haben, die den Sauerstoff gegen Schmelzende aufnehmen, z. B. zweiwertiges Eisen oder Arsenik."

Es genügt nicht, den Sauerstoff dem Gemenge in einer beliebigen Form zuzuführen, etwa als Chlorat;[25] vielmehr ist es Vorbedingung für die Läuterung, daß das läuternde Gas erst in der Läuterungsperiode — also bei sehr hoher Temperatur — in Freiheit gesetzt wird. Als Beispiel eines solchen Läuterungsmittels betrachten wir nunmehr das Arsenik.

---

25. Springer, Sprechsaal, Bd. 50, Jg. 1917, S. 166.

Die Anwendung des Arseniks zum Glasschmelzen ist schon sehr alt. Es ergab sich rein empirisch, daß seine Anwesenheit im Gemenge die Läuterung begünstigt, ohne daß man sich jedoch eine Vorstellung davon machen konnte, wie diese Wirkung zustande kommt. Zunächst lag der Gedanke nahe, daß das Arsenik aus der Schmelze verdampft, daß es infolge seines hohen Dampfdruckes Gasblasen bildet, und daß auf diese Weise die Homogenisierung und Läuterung der Glasschmelze erfolgt. Dies erschien umsomehr als gegeben, als man tatsächlich Stückarsenik zur Läuterung verwendet. Stücke von Arsenik in ein fertig geschmolzenes Glas eingeworfen, sinken infolge ihres hohen spezifischen Gewichtes zu Boden, verdampfen dort sehr rasch und wirken durch ihre lebhafte Blasenbildung. Diese Verwendung des Arseniks unterscheidet sich also in nichts von der wasserhaltiger organischer Materialien, etwa von Holz oder Kartoffeln. Das Arsenik wirkt dabei völlig unspezifisch, d. h. rein physikalisch, allein durch seine Gasentwicklung.

Bildet das Arsenik hingegen von vorneherein einen Bestandteil des Glasgemenges, so kann es nicht in dieser Weise wirksam sein, denn es stellte sich heraus, daß der größte Teil des mit dem Gemenge eingeführten Arseniks überhaupt im Glase verbleibt. S. R. Scholes[26] konnte nachweisen, daß das im Gemenge eingeführte Arsenik zum größten Teil in der fertigen Schmelze vorhanden ist, und er schließt aus seinen Analysen eines Natronbarytglases und eines Kalibleiglases, daß fast alles Arsen in der fünfwertigen Form vorliegt. Ebenso konnte F. Gelstharp[27] feststellen, daß in einem Spiegelglas 56% des im Gemenge eingeführten Arsens im Glas verblieb, und daß alles in Form von As_2O_5 vorhanden war, obwohl das Glas unter reduzierenden Bedingungen geschmolzen worden war.

Machen diese Beobachtungen es schon unwahrscheinlich, daß das Arsenik rein physikalisch allein durch seine Verdampfung wirkt, so führt eine Reihe weiterer systematischer Untersuchungen uns zu neuen Einblicken in den Vorgang. E. T. Allen und E. G. Zies[28]

---

26. S. R. Scholes, J. Ind. Eng. Chem. Bd. 4, Jg. 1912, S. 16.
27. F. Gelstharp, Trans. Amer. Cer. Soc. Bd. 15, Jg. 1913, S. 585.
28. E. T. Allen und E. G. Zies, Journ. Amer. Cer. Soc. Bd. 1, Jg. 1918, S. 787.

kommen bei der Besprechung der Angaben älterer Autoren und auf Grund eigener Versuche zu dem Schluß, daß das Arsenik bei niedrigen Temperaturen zu Arsensäure oxydiert wird, und daß diese dann bei höheren Temperaturen langsam zerfällt. Die Zerfallsprodukte, Sauerstoff und Arsenik, entweichen als Gasblasen aus der Schmelze und bewirken so die Läuterung. Diese Vorstellung wird dadurch gestützt, daß Frink[29] in den Blasen eines Glases Kriställchen von arseniger Säure mikroskopisch und chemisch nachweisen konnte. Durch spätere Arbeiten konnte auch gezeigt werden, daß arsenhaltige Gläser beim Erhitzen im Vakuum Sauerstoff abgeben. Es sei vor allem auf die Arbeiten von Salmang und Becker[30] verwiesen. Auch R. H. Dalton[31] fand, daß Gläser, die fünfwertiges Arsen enthalten, beim Erhitzen im Vakuum Sauerstoff verlieren.

Von technologischer Seite wurde das Problem in mehreren Arbeiten von W. E. S. Turner und seinen Mitarbeitern[32] studiert. Die Untersuchung führte zu folgenden Ergebnissen:

Bei Zugabe von Arsenik zum Gemenge und zu Schmelzen in bedeckten Häfen bei Temperaturen von 1400° bleibt fast das gesamte Arsen im Glas, sofern die zugegebene Menge 1% der Kieselsäure nicht übersteigt. Bei höherem Arsenikzusatz treten beträchtliche Verdampfungsverluste auf, doch verbleiben selbst bei einer Zugabe von 25% des Kieselsäuregewichtes immerhin noch 60% des Arsens im Glase. Der größte Teil liegt in der fünfwertigen Form vor, und auch bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln im Gemenge macht der Gehalt an Pentoxyd noch 40—70% des Gesamtgehaltes an Arsen aus. Bei diesen im technischen Maß-

29. Frink, Trans. Amer. Cer. Soc. Bd. 17, Jg. 1915, S. 798.

30. Salmang und Becker, Glastechn. Ber. Bd. 5, Jg. 1927—28, S. 520; Bd. 6, Jg. 1928—29, S. 625; Bd. 7, Jg. 1929—30, S. 241.

31. R. H. Dalton, Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 57, Jg. 1935, S. 2150.

32. E. M. Firth, F. W. Hodkin, M. Parkin und W. E. S. Turner, Journ. Soc. Glass Techn. Bd. 10, Jg. 1926, S. 2.

S. English, E. M. Firth, W. E. S. Turner, Journ. Soc. Glass Techn. Bd. 11, Jg. 1927, S. 65.

E. M. Firth, F. W. Hodkin, W. E. S. Turner, Journ. Soc. Glass Techn. Bd. 11, Jg. 1927, S. 190.

E. M. Firth, F. W. Hodkin, W. E. S. Turner und F. Winks, Journ. Soc. Glass Techn. Bd. 11, Jg. 1927, S. 205.

stabe durchgeführten Versuchen ergaben sich keine Vorteile für die Läuterung bei Zugabe von Arsenik allein; wurde jedoch mit dem Arsenik auch Salpeter als Gemengebestandteil eingeführt, so ergab sich eine merkliche Verbesserung der Läuterung.

W. E. S. Turner und seine Mitarbeiter haben versucht, den Vorgang dadurch zu verfolgen, daß sie die Verteilung der Arsenoxyde nach der Zeit in Glasschmelzen von verschiedenen Temperaturen unter verschiedenen Versuchsbedingungen analytisch untersuchten. Aus dem angesammelten Material interessieren besonders die folgenden Beobachtungen:

In einen Hafen mit einem arsenhaltigen Gemenge wurde bei 1400° außerdem noch Stückarsenik eingeworfen; vor dem Einwerfen und während des folgenden Abstehens auf 1250° wurden Proben entnommen und diese auf ihren Gehalt an As_2O_3 und As_2O_5 analysiert. Tabelle 1 bringt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe:

Tabelle 1.

Einfluß der Arsen-Läuterung auf den Gehalt einer Glasschmelze an Arsenoxyden bei 1400°.

(nach W. E. S. Turner)

Zeit	Gesamtarsen als As_2O_3	Arsen als As_2O_5	Arsen als As_2O_3
0	0,46%	0,47%	0,05%
	(Einwerfen des Stückarseniks)		
1h 15m	0,45%	0,47%	0,04%
2h 45m	0,45%	0,45%	0,06%
4h 30m	0,45%	0,44%	0,07%
5h 30m	0,44%	0,41%	0,08%
6h 30m	0,45%	0,39%	0,09%
7h 30m	0,46%	0,39%	0,12%
8h 30m	0,46%	0,39%	0,12%
9h 30m	0,46%	0,39%	0,12%
10h 30m	0,46%	0,40%	0,11%
11h 15m	0,46%	0,33%	0,18%

An der Tafel ist zunächst wichtig, daß das Einwerfen des Stückarseniks den Gesamt-Arsengehalt der Glasschmelze überhaupt nicht beeinflußt; das Stückarsenik verdampft augenblicklich und findet keine Zeit, in das Glas als Bestandteil einzugehen. Hinsichtlich der Verteilung der Oxyde lehrt die Tafel, daß mit fortschrei-

tender Erhitzungszeit eine Umwandlung von Pentoxyd in Trioxyd eintritt.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde die Temperatur auf 1500 ° gesteigert und das Blasen mit Stückarsen vermieden. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2:

Tabelle 2.

Versuche über die Verflüchtigung von Arsenik aus einem offenen Hafen bei 1500 °.

(nach W. E. S. Turner)

Zeit nach der letzten Einlage	Gesamtarsen als As_2O_3	Arsen als As_2O_3	Arsen als As_2O_5
3h	0,74%	0,23%	0,59%
4h	0,73%	0,21%	0,60%
24h	0,67%	0,33%	0,39%
28h	0,52%	0,26%	0,30%
32h	0,49%	0,25%	0,28%
36h	0,45%	0,25%	0,22%
40h	0,45%	0,27%	0,20%
45h	0,42%	0,29%	0,14%

Diese Werte zeigen nicht nur, daß das Gesamtarsen, berechnet als As_2O_3, von 0,74 auf 0,42% zurückgeht, sondern man erkennt, daß der Verlust wiederum rein auf Kosten des Pentoxydes erfolgt; der Gehalt an Trioxyd erfährt auch hier eine kleine Zunahme.

Man sieht aus diesen Versuchsreihen, daß mit der Zeit das Arsenpentoxyd teilweise dissoziiert, daß diese Dissoziation ziemlich langsam verläuft, und daß bei hohen Temperaturen Arsenik aus der Schmelze verdampft.

b) Die chemische Entfärbung.

Die Wirkung des Sauerstoffes und Sauerstoff abgebender Substanzen auf die Farbe eines Glases ist durch zahlreiche technische Beobachtungen bekannt und wurde für einige Farbgläser auch systematisch untersucht.

Bei manchen Gläsern spielen auch solche Oxydationsstufen der färbenden Metalloxyde eine Rolle, welche nur im Ungleichgewicht im Glas auftreten können. Als bekanntes Beispiel sei die Manganfärbung erwähnt. Die violette Farbe, welche man einem

Glas durch Zusatz von Braunstein erteilen kann, beruht auf der Gegenwart von Verbindungen des dreiwertigen Mangans. Diese sind mit der normalen (reduzierenden) Gasatmosphäre eines Ofens keinesfalls im Gleichgewicht. Aus diesem Grunde verliert ein Manganglas bei wiederholtem Umschmelzen an Farbintensität und wird schließlich völlig farblos, da die Manganiverbindungen in farblose bezw. schwachgelbe Manganoverbindungen übergehen. H. Möttig und W. Weyl[33] haben die Oxydationsgleichgewichte von Mangano-Manganisilikaten untersucht, indem sie Mangangläser mit 0,1% MnO unter wechselnden Sauerstoffdrucken einschmolzen; sie konnten so eine Skala von Gläsern erhalten, deren Farbe je nach dem Sauerstoffdruck von farblos bis tief violett anstieg, wobei allerdings Sauerstoffdrucke bis zu 250 at angewandt werden mußten. In ähnlicher Weise konnten Gläser mit reiner Chromatstufe[34] hergestellt werden, und es ließ sich zeigen, daß auch in manchen normal geschmolzenen Chromgläsern ein Teil des Chroms als Chromat enthalten ist.

In der Glastechnik spielen jedoch die Farbgläser nur eine untergeordnete Rolle, so daß in der vorliegenden Arbeit das Hauptaugenmerk auf das technologisch und wirtschaftlich weit bedeutsamere Problem der Glasentfärbung gerichtet wurde.

Die bei der Glasentfärbung zu lösende Aufgabe zerfällt gewissermaßen in zwei Teile. Der erste Teil, den man als chemische Entfärbung bezeichnet, beruht auf einer Beeinflussung des FeO-Fe_2O_3-Gleichgewichtes zu Gunsten des Fe_2O_3-Gehaltes; der zweite Teil, die physikalische Entfärbung des Glases, ist streng genommen eine zusätzliche Färbung, indem die verbleibende grünlich-gelbe Eisenoxyd-Färbung durch eine darüber gelagerte rötliche Färbung zu einem neutralen Grau ergänzt wird.

In der Praxis ist es zuweilen schwierig, festzustellen, ob ein als wirksam erkanntes Entfärbungsmittel chemisch oder physikalisch wirkt. Zur Beseitigung solcher Zweifel empfiehlt G. Jaeckel[35] neben dem entfärbten Glase zwei Gläser zu erschmelzen, von denen das eine nur das färbende Agens, das

33. H. Möttig und W. Weyl, Glastechn. Ber., Bd. 11, Jg. 1933, S. 67.
34. W. Weyl und E. Thümen, Sprechsaal Bd. 66, Jg. 1933, S. 197.
35. G. Jaeckel, Glastechn. Ber., Bd. 8, Jg. 1930, S. 257.

andere nur das Entfärbungsmittel in der jeweils entsprechenden Konzentration enthält. Durch Vergleich der optischen Eigenschaften der aufeinander gelegten Versuchsgläser mit dem Ausgangsglas zeigt sich, ob beide Stoffe in der Schmelze miteinander reagiert haben oder nicht, ob also chemische oder physikalische Entfärbung vorliegt.

Uns interessiert in der vorliegenden Arbeit zunächst die chemische Entfärbung der eisenoxydhaltigen Gläser, von welcher J. Löffler[36] annimmt, daß sie auf Ionen-Umladung (z. B. $Fe^{++} + Ce^{++++} = Fe^{+++} + Ce^{+++}$), oder auf Zurückhaltung der thermischen Zersetzung von Fe_2O_3 durch Übersättigen der Schmelze mit Sauerstoff oder endlich auf Komplexbildung zwischen Eisenverbindung und Läuterungsmittel beruhen kann.

Entsprechend ihrer Wichtigkeit sind die Eisenoxydgleichgewichte im Glase wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Schon Zsigmondy[37] wies bei seinen Untersuchungen über Farbgläser auf die Mannigfaltigkeit der Eisenfärbung hin; er belegte die Bedeutung der verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens durch Messungen der spektralen Absorption. Später wurden ähnliche Messungen von Fedotieff[38], von Fritz-Schmidt, Gehlhoff und Thomas[39] und von Andresen-Kraft[40] ausgeführt.

Bei einer technologischen Untersuchung von Jebsen-Marwedel und A. Becker[41] zeigte sich, daß ein Glas, welches nur aus Scherben geschmolzen wurde, blaustichtiger und dunkler ausfiel, als die erste Schmelze aus dem Gemenge der Rohstoffe. Diese Erscheinung läßt sich so erklären, daß die Glasschmelze mit zunehmender Schmelzdauer unter dem Einfluß der Ofenatmosphäre an Sauerstoff verarmt, und daß das Eisenoxydgleichgewicht sich nach der FeO-Seite hin verschiebt. Diese Unter-

---

36. J. Löffler, Glastechn. Ber., Bd. 10, Jg. 1932, S. 204.
37. R. Zsigmondy, Ann. d. Phys., Jg. 1901, Bd. 4, S. 60—71.
38. P. P. Fedotieff, Absorptionsspektren von gefärbten Gläsern. Z. anorg. Chem., Bd. 134, Jg. 1924, S. 95.
39. M. Fritz-Schmidt, G. Gehlhoff und M. Thomas, Z. f. techn. Physik, Bd. 11, Jg. 1930, Nr. 8, S. 289—326.
40. Chr. Andresen-Kraft, Glastechn. Ber., Bd. 9, Jg. 1931, S. 577.
41. H. Jebsen-Marwedel und A. Becker, Sprechsaal 63, Jg. 1930, S. 874.

suchungen bestätigen Beobachtungen von Hostetter und Roberts[42], welche nachgewiesen hatten, daß Fe_2O_3- und FeO-Silikate auftreten können, und daß das Mengenverhältnis beider Oxyde durch die Schmelztemperatur und die Schmelzdauer beeinflußt wird. Ihre Versuche zeigten, daß ein und dasselbe Glas bei aufeinander folgenden Erhitzungen auf steigende Temperaturen einen immer größeren Anteil des Eisens als FeO enthielt. Die beiden Forscher wiesen ferner daraufhin, daß die Lage des FeO — Fe_2O_3-Gleichgewichtes im Glase nicht allein von der Einschmelztemperatur und der Zusammensetzung der Ofenatmosphäre, d. h. dem Partialdruck des Sauerstoffes abhängt, sondern daß sie auch durch die Zusammensetzung des Grundglases verändert wird.

Als Beispiel einer Beeinflussung des Oxydationsgleichgewichtes durch oxydierende Zusätze haben W. E. S. Turner und W. Weyl[43] die Wirkung des ältesten Entfärbungsmittels, des Braunsteins, auf die Lage des FeO — Fe_2O_3-Gleichgewichtes untersucht. Das Ergebnis dieser Arbeit wird später, im Zusammenhang mit eigenen ähnlichen Messungen, mitgeteilt und besprochen werden.

In neuester Zeit wurden von K. Fuwa[44] die Eisengläser in mehreren Arbeiten eingehend untersucht. Der Wert der Arbeiten von Fuwa liegt vor allem darin, daß die Schmelzen, wenn nicht in technischem Maßstabe, so doch in so großen Mengen durchgeführt wurden, daß die Übertragung der Ergebnisse auf die Praxis ohne weiteres möglich ist. Von jedem Glas wurden in bedeckten Tiegeln 10—20 kg erschmolzen. Bei diesen Schmelzen wurden nicht nur analytisch die Veränderungen des FeO- und Fe_2O_3-Gehaltes bestimmt und der Farbstich beschrieben, sondern auch spektrale Absorptionsmessungen ausgeführt. Zur Charakterisierung der Lage des Eisenoxydgleichgewichtes wurde das Verhältnis

42. J. C. Hostetter und H. S. Roberts, Note on the dissociation of Fe_2O_3 dissolved in glass and its relation to the color of iron bearing glasses. J. Amer. ceram. Soc. Bd. 4, Jg. 1921, S. 927.

43. W. E. S. Turner und W. Weyl, Journ. Soc. Glas Techn. Bd. 19, Jg. 1935, S. 208 und Sprechsaal 68, Jg. 1935, S. 114.

44. K. Fuwa, Journ. of the Japanese Ceram. Assoc. Vol. 43, Jg. 1935, Nr. 512, S. 487; Nr. 513, S. 568; Nr. 514, S. 653; Nr. 516, S. 806. Vol. 44, Jg. 1936, Nr. 517, S. 15; Nr. 518, S. 78; Nr. 519, S. 154.

$FeO : (FeO + Fe_2O_3)$ benutzt. In einem Natronkalksilikatglas mit einem Gesamteisengehalt von 2% (berechnet als Fe_2O_3) betrug der FeO-Gehalt — ausgedrückt in diesem Verhältnis — 20%, falls weder reduzierende noch oxydierende Substanzen zugesetzt wurden. Bei Zugabe von Salpeter, entsprechend 1% Stickstoff (bezogen auf das fertige Glas), ging der FeO-Gehalt auf rund 11% zurück. Noch viel stärker wirkte die Zugabe eines Reduktionsmittels, denn 0,5% Zucker ließen den FeO-Gehalt auf rund 50% ansteigen.

Ebenso interessant sind die Versuche, welche sich auf die Beeinflussung des Eisenoxydgleichgewichtes durch Erhöhung der Schmelzdauer beziehen, Versuche, durch die die Unterschiede zwischen Hafenschmelze und Wannenschmelze erfaßt werden sollten.

Weitere Untersuchungen von K. F u w a behandeln die Abhängigkeit des $FeO : (FeO + Fe_2O_3)$-Verhältnisses vom Gesamteisengehalt.

Gegenstand der letzten Untersuchungsreihe ist der Einfluß, welchen steigende Arsenikmengen als Gemengezusatz auf die Farbe und auf das $FeO : (FeO + Fe_2O_3)$-Verhältnis des Glases ausüben. F u w a fand, daß die Farbe der Gläser mit steigendem Arsenikgehalt sich nach gelblichen Tönen verschiebt, während merkwürdigerweise das analytisch ermittelte FeO-Verhältnis praktisch konstant blieb. Dieser Widerspruch ist wohl darauf zurückzuführen, daß die analytische Untersuchung von so komplizierten Gläsern, welche neben FeO und Fe_2O_3 noch Arsenik enthalten, auf kaum zu überwindende Schwierigkeiten stößt. Schon während der Aufschließung eines solchen Glases finden Umsetzungen statt, welche die Ermittlung des Oxydverhältnisses im Glas beeinträchtigen. Die Messung der Durchlässigkeitskurven steht mit den später mitzuteilenden eigenen Untersuchungen im Einklang.

C. Problemstellung für die vorliegende Untersuchung.

Der Technik wäre die genaue Kenntnis aller Vorgänge physikalischer und chemischer Art sehr erwünscht, welche sich in einer Glasschmelze vom Einlegen des Gemenges bis zu dem fertig geläuterten Glas abspielen. Wie aus den vorhergehenden Abschnitten

zu erkennen ist, hat man von wissenschaftlicher Seite aus eine Erfassung aller dieser Einzelvorgänge angestrebt. So sind die beginnenden Reaktionen im festen Zustande, ferner das Auftreten der ersten eutektischen Schmelzen in vielen Fällen erforscht. Andererseits geben gasanalytische Untersuchungen an fertigen Gläsern einen guten Einblick in den Endzustand, den man praktisch bei einer technischen Schmelze erreicht. Auch der Vorgang der Läuterung ist gut untersucht, und Gehlhoff[24] und Mitarbeiter haben darüber eine theoretische Vorstellung entwickelt, welche es auch heute noch erlaubt, die mannigfachen technologischen Beobachtungen zu deuten.

Dennoch bietet sich uns noch eine Reihe von Problemen, deren endgültige Lösung im Stande wäre, eine fühlbare Lücke in der Darstellung des Reaktionsablaufes auszufüllen. Zunächst bedarf die Rolle, welche die Sauerstoffspender, also vor allem Nitrat und Arsenoxyde, bei der Läuterung spielen, einer weiteren Klärung. Eng verbunden mit den Vorgängen der Läuterung, insbesondere mit der Annäherung des Gasgehaltes der Schmelze an das endgültige Gleichgewicht mit der Ofenatmosphäre, ist das Problem der Entfärbung des Glases. Auch hierbei steht noch eine quantitative Untersuchung der Einflüsse aus, welche die Sauerstoffspender auf die Färbung, insbesondere auf die Eisenfärbung ausüben. Weiterhin wäre es wichtig, den Zeitpunkt, bezw. diejenige Temperatur zu erfassen, bei welcher die eigentliche Glasbildung einsetzt. Wie wir später sehen werden, ist der Eintritt der Glasbildung durchaus nicht identisch mit dem ersten Auftreten einer eutektischen Schmelze; für die Technik des Schmelzens können sich mitunter beide Vorgänge sogar in entgegengesetzter Weise auswirken, da durch eine Salzschmelze eine mechanische Entmischung des Gemenges veranlaßt werden kann. Durch eine solche Ermittlung der beginnenden Glasbildung könnte auch der Einfluß von Zusätzen zum Gemenge auf den Vorgang der Glasbildung untersucht werden.

Demnach stellt sich die vorliegende Arbeit die Aufgabe, die Wirkung der Sauerstoffspender auf die Läuterung und die Entfärbung der Glasschmelze zu untersuchen und einen Weg für die Ermittlung der beginnenden Glasbildung zu finden.

---

24. G. Gehlhoff, H. Kalsing und M. Thomas, Glastechn. Ber., Bd. 8, Jg. 1930, S. 1.

D. Experimenteller Teil.

I. Herstellung der Gemenge und Gläser.

Für alle Versuche dienten analysenreine Chemikalien der Firma Schering-Kahlbaum; Kieselsäure wurde in Form von Dörentruper Quarzsand eingeführt.

Die Bearbeitung der gestellten Aufgabe wurde von zwei verschiedenen Seiten her in Angriff genommen: einmal wurden die Veränderungen im Gemenge mit steigender Temperatur verfolgt, andererseits wurden die Endzustände an den fertigen Gläsern untersucht. Es ist also bei der Herstellung der Präparate zwischen „Gemengen" und „Gläsern" zu unterscheiden.

1. Gemenge.

Die Abgabe und Aufnahme von Sauerstoff wurde an einer Anzahl von Sauerstoffspendern studiert, die auch in der Praxis Verwendung finden. Es mußte von den Verfahren der Technik nur insoweit abgewichen werden, als wesentlich höhere Konzentrationen angewandt wurden.

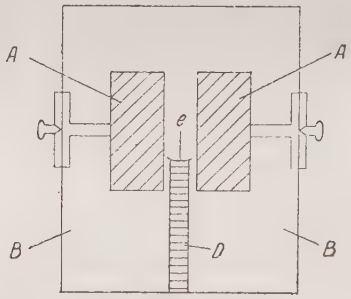
Die Untersuchungen erstrecken sich auf Gemenge mit Zusatz von

1. KNO_3 (Gemenge A, B, C).
2. As_2O_3 (Gemenge D).
3. PbO_2 (Gemenge E, F).
4. MnO_2 (Gemenge G).

Als Grundgemenge diente der Ansatz, der dem Glase $1Na_2O \cdot 1CaO \cdot 6SiO_2$ entspricht; bei den Versuchen mit KNO_3 und PbO_2 wurden diese Stoffe als Substituenten der äquivalenten Mengen von Na_2O bezw. CaO eingeführt; die Sauerstoffspender As_2O_3 und MnO_2 wurden additiv dem Grundgemenge zugefügt. Die Zusammensetzung der Gemenge im einzelnen ist bei den später zu besprechenden Untersuchungsreihen mitgeteilt.

Alle „Gemenge“ wurden in der Weise hergestellt, daß der berechnete Ansatz 15 Stunden in einer Porzellankugelmühle gemahlen und gemischt, und das gefeinte Mehl in einer Stahlform mittels einer hydraulischen Presse unter 50—60 at zu Pastillen von etwa 1 cm Dicke und 3 cm Durchmesser verformt wurde. Diese Pastillen wurden auf einer Platinunterlage im elektrischen Ofen mit immer gleichbleibender Erhitzungsgeschwindigkeit auf bestimmte Temperaturen erhitzt und nach Erreichung der Versuchstemperatur abgeschreckt.

Zum Erhitzen bis auf Temperaturen von 1000 ° diente ein elektrischer Ofen mit Außenwicklung aus Chrom-Nickelband, wie ihn Figur 1 zeigt. Der Ofen A war mittels eines Gestänges B vertikal



Figur 1: Elektrischer Ofen zum Erhitzen der Gemenge.

verschiebbar. Die vorher gewogene Pastille lag bei C auf einem Platinblech, welches von einem fest angebrachten Porzellanrohr D getragen wurde; bei C befand sich auch die Lötstelle des Thermoelementes, das der Temperaturmessung diente. Nach Erreichung der Versuchstemperatur wurde abgeschaltet, der Ofen nach oben geschoben und die Probe so abgeschreckt. Nach dem vollständigen Erkalten im Exsikator wurde der Gewichtsverlust bestimmt.

Lag die Versuchstemperatur über 1000 ° C, so wurde ein Ofen mit Platininnenwicklung benutzt. In diesem wurde die zu erhitzende Probe in einem Platintiegel eingebracht, an dem je ein Platin- und ein Platinrhodiumdraht angeschweißt war; diese Thermoelementdrähte dienten zugleich zur Aufhängung des Tiegels im Ofen. Nach beendigter Erhitzung wurde der Tiegel aus dem Ofen herausgenommen, durch schnelles Erkaltenlassen an der Luft abgeschreckt und der Gewichtsverlust bestimmt. Der Tiegel wurde dann aufgeschnitten und das Platin von der Masse „abgeschält“.

Die so erhaltenen „Gemenge“ wurden dann auf den Gehalt an dem jeweiligen Sauerstoffspender analysiert.

2. Gläser.

Es wurden eine Anzahl Arsengläser (a) und Farbgläser (b) für folgende Zwecke hergestellt:

a) Durch analytische und tensimetrische Untersuchungen an einer Reihe von Arsengläsern sollten zwei Fragen entschieden werden, nämlich erstens, ob durch Abschrecken der eben geschmolzenen Gläser Arsen in größerer Menge in der dreiwertigen Form erhalten werden kann, und zweitens, ob solch dreiwertiges Arsen durch Erhitzen bei niederen Temperaturen wieder in die fünfwertige Stufe übergeführt wird.

Für die Herstellung der Versuchsgläser wurde von einem „Grundglase“ ausgegangen, das die Zusammensetzung des Eutektikums im System Na_2O — CaO — SiO_2 [45] hat, woraus sich folgende Daten für die Zusammensetzung des Glases bezw. des Gemenges ergeben:

Zusammensetzung des Glases	Zusammensetzung des Gemenges
21,9% Na_2O	168,5 g Na_2CO_3
5,0% CaO	35,8 g $CaCO_3$
73,1% SiO_2	292,4 g SiO_2

Das fertige Grundglas wurde in der Porzellankugelmühle fein gemahlen und das Mehl durch fünfstündiges Erhitzen bei 500° im Vakuum entgast, um so zurückgebliebene Kohlensäuremengen, die die späteren tensimetrischen Messungen gestört haben würden, zu entfernen. Hierzu wurde ein elektrischer Ofen verwandt, der sich unter einer evakuierten Glasglocke befand.

Aus dem entgasten Mehl wurden 4 Arsengläser erschmolzen, die sich durch die Art unterschieden, in der das Arsen in die Glasmasse eingeführt wurde, insofern als folgende Ansätze benutzt wurden:

Bezeichnung	Zusatz
KAs 1	10% $NaAsO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$
KAs 2	10% $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$
KAs 3	10% As_2O_5
KAs 4	10% As_2O_3

45. G. W. Morey und N. L. Bowen, Journ. Soc. Glass Technol., Bd. 9, Jg. 1925, S. 226—264.

Diese Gemenge wurden im Platintiegel im Ofen mit Platininnenwicklung so lange erhitzt, bis die Glasmasse genügend dünnflüssig geworden war, um durch ein kleines im Boden des Tiegels befindliches Loch abzutropfen. Hierzu bedurfte es einer Temperatur von 1400 °, welche im Laufe von 6½ Stunden erreicht wurde. Die durch das Abtropfen abgeschreckten Glasperlen wurden fein gemahlen, analysiert und für die später zu beschreibenden tensimetrischen Untersuchungen benutzt. Die Analyse ergab für die vier Gläser folgende Arsengehalte:

	As_2O_5	As_2O_3
Glas KAs 1	3,7%	3,3%
Glas KAs 2	3,2%	1,4%
Glas KAs 3	7,7%	1,6%
Glas KAs 4	1,9%	5,7%

b) An den Farbgläsern sollte mittels optischer Untersuchungen die gegenseitige Beeinflussung einiger färbender und entfärbender Oxyde beobachtet werden; folgende Oxydpaare wurden untersucht:

1. Fe_2O_3 — As_2O_3 (Eisen-Arsen-Gläser).
2. Fe_2O_3 — CeO_2 (Eisen-Cer-Gläser).
3. Fe_2O_3 — MnO_2 (Eisen-Mangan-Gläser).
4. MnO_2 — As_2O_3 (Mangan-Arsen-Gläser).
5. MnO_2 — CeO_2 (Mangan-Cer-Gläser).

Für diese Untersuchungen wurde von folgendem Grundglas ausgegangen:

Na_2O	17,0%
CaO	8,0%
SiO_2	75,0%

Diesem Glase entspricht ein Gemenge der Zusammensetzung:

Na_2CO_3	119,0 g
$CaCO_3$	57,3 g
SiO_2	300,0 g

Näheres über die Mengen der eingeführten färbenden und entfärbenden Oxyde wird bei Besprechung der optischen Beobachtungen mitgeteilt werden.

Das dem Ansatz entsprechende Gemenge wurde unter Zusatz der jeweiligen Oxyde im Dujardin-Gasgebläseofen geschmolzen, wobei die Schmelzbedingungen, soweit dies möglich ist, konstant gehalten wurden. Es konnten während einer Schmelzdauer von 3—4 Stunden unter Anwendung einer Schmelztemperatur von 1350° jeiweils 400 g Glas hergestellt werden. Der Technik entsprechend wurde das Gemenge in die bereits heißen Tiegel eingelegt. Das geschmolzene Glas wurde in eine heiße Eisenform ausgegossen und dann langsam in erwärmter Kaloritmasse abgekühlt. Aus den so erhaltenen Glasblöcken wurden mit der Diamantsäge Scheiben im Format 20 × 20 mm herausgeschnitten und diese auf die für die Absorptionsmessung benötigte Dicke planparallel geschliffen und optisch poliert.

II. Analytische Untersuchungen.

a) Methodisches.

Für die analytische Untersuchung der auf verschiedene Temperaturen erhitzten Gemenge dienten die folgenden Arbeitsverfahren.

1. Bestimmung von Nitrat und Nitrit im Natronkalksilikatgemenge.

Zur Bestimmung von Nitrat und Nitrit wurde die zu untersuchende Substanz mit 2n-Natronlauge gekocht und die Lösung vom Unlöslichen abfiltriert; dabei ging alles Nitrat und Nitrit in Lösung. Das Filtrat wurde auf 250 ccm aufgefüllt und zur Analyse die jeweils notwendige Menge benutzt.

Die Bestimmung des Nitrits geschah nach G. Lunge durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, wie sie im Buch von Treadwell über analytische Chemie (Teil 2) angegeben ist. Dabei wurde je nach der Konzentration des Nitrits n/100- oder n/1000-Permanganat-Lösung verwandt.

Für die Ermittlung des Nitrat-Gehaltes wurde in der üblichen Weise eine Bestimmung des Gesamtstickstoffes ausgeführt, indem Nitrat und Nitrit gemeinsam in alkalischer Lösung mit Legierung nach Devarda zu Ammoniak reduziert und das gebildete Ammoniak in eine Vorlage mit Salzsäure bestimmter Konzentration überdestilliert wurde. Durch Rücktitration der unverbrauchten

Salzsäure konnte der Gesamtstickstoffgehalt ermittelt und als KNO_3 berechnet werden. Von diesem Werte war der auf KNO_3 umgerechnete Wert des vorher bestimmten KNO_2 abzuziehen.

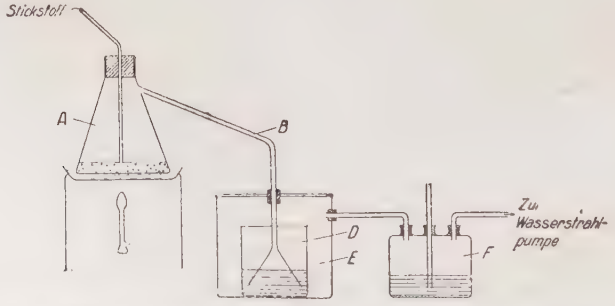
Es sei auf die Möglichkeit hingewiesen, daß sich der ins Gemenge eingeführte Salpeter mit dem Kalk im festen Zustande umsetzt. In der vorliegenden Arbeit ist hierauf keine Rücksicht genommen worden, denn es kam nur darauf an, den bei den einzelnen Temperaturen noch zur Verfügung stehenden Sauerstoff zu ermitteln. Es wurden daher, ohne Rücksicht auf die Bindungsform, NO_3' und NO_2' bestimmt und als KNO_3 bezw. KNO_2 angegeben.

2. Bestimmung von As_2O_3 und As_2O_5 im Natronkalksilikatglas und im Gemenge.

Zur Bestimmung des drei- und fünfwertigen Arsens wurde die Methode von Allen und Zies[46] in etwas abgeänderter Form benutzt. Diese beruht darauf, daß dreiwertige Arsenverbindungen mit Flußsäure flüchtiges Arsentrifluorid bilden, während Verbindungen des fünfwertigen Arsens von Flußsäure nicht angegriffen werden. Im einzelnen wurde wie folgt gearbeitet:

aa) Bestimmung von As_2O_3.

Für das Abdestillieren des Arsentrifluorides wurde ein Destillationsapparat aus Platin benutzt, wie er in Figur 2 wiedergegeben ist.



Figur 2: Destillationsapparat aus Platin zur Bestimmung von As_2O_3 als AsF_3.

Der Apparat bestand aus dem Destilliergefäß A und dem zu

46. E. T. Allen und E. G. Zies, Journ. Amer. Cer. Soc., Bd. 1, Jg. 1918, S. 739.

einem Trichter erweiterten Übergangsrohr B; zum Durchleiten von Stickstoff diente das Einlaßrohr C. Das Becherglas D für die Absorption der Destillationsprodukte befand sich unter einer Glasglocke E, welche über das Niveaugefäß F an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen war. Hierdurch war es möglich, die Destillation unter Unterdruck vorzunehmen und so einem Verlust an Destillat durch Undichtwerden der Platinschliffe zu begegnen.

Für die Ausführung der Destillation wurde etwa 1 g Glas bezw. Gemenge eingewogen und mit dem Fünffachen der theoretisch berechneten Menge an Calciumfluorid und konzentrierter Schwefelsäure (4 g CaF_2 + 8 ccm H_2SO_4) versetzt. Es erwies sich als notwendig, statt Flußsäure, wie es bei Allen und Zies beschrieben ist, Calciumfluorid und konzentrierte Schwefelsäure zu verwenden, denn es mußte wasserfrei gearbeitet werden, da sich sonst das absteigende Platinrohr infolge von Hydrolyse des entweichenden Siliciumtetrafluorides verstopfte.

Das Destillat wurde in überschüssiger Kalilauge (5 g KOH) aufgefangen, wozu eine Destillationsdauer von 1½ Stunden erforderlich war. Während der Destillation wurde Stickstoff durch die Apparatur geleitet, um ein Zurücksteigen der Kalilauge zu vermeiden. Nach beendigter Destillation wurde das Destillat mit Schwefelsäure angesäuert, die dabei abgeschiedene Kieselsäure durch ein Membranfilter abfiltriert und das Filtrat mit einem Überschuß von Natriumbicarbonat neutralisiert. Darauf wurde in üblicher Weise mit n/10-Jodlösung auf As_2O_3 titriert.

bb) Bestimmung von As_2O_5.

Zur Bestimmung des fünfwertigen Arsens wurde etwa 1 g Einwage in einer Platinschale mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und mit 7—8 ccm 40prozentiger Flußsäure versetzt. Nach dem Eindampfen bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen wurde der Inhalt der Schale mit Wasser in einen Erlenmeyerkolben gespült. Das vorliegende fünfwertige Arsen wurde nach Gooch und Browning[47] in stark saurer Lösung mit Jodwasserstoff unter Verkochung des Jods reduziert. Um die Austreibung des Jods zu erleichtern, wurde ein Kohlendioxydstrom durchgeleitet. Die

47. Gooch und Browning, Am. Journ. Sci., Bd. 3, Jg. 1890, S. 40.

farblose, bezw. schwach gelbe Lösung wurde dann zunächst mit Soda und dann mit einem Überschuß von Natriumbicarbonat neutralisiert. Schließlich wurde das Arsen wie oben mit n/10-Jodlösung titriert.

An zahlreichen Versuchen wurde die Methode geprüft, indem Mischungen von einem Natronkalksilikatglas mit bestimmten Mengen von As_2O_3 und As_2O_5 analysiert wurden. Dabei ergab sich, daß die Methode nur mit einer Genauigkeit von 1% arbeitet, und zwar wurde As_2O_3 meist etwas zu hoch, As_2O_5 etwas zu tief gefunden. Dieser Fehler konnte nicht ausgeschaltet werden; er kann vielleicht folgendermaßen erklärt werden: entweder wird etwas As_2O_5 durch Verunreinigungen (Staub) der Schwefelsäure reduziert, oder es wird eben doch etwas As_2O_5 durch Flußsäure angegriffen. Hat sich aber einmal AsF_5 gebildet, so ist es, ebenso wie AsF_3, flüchtig.

Wie die Meßreihe zeigen wird, konnte die Methode trotz dieser Ungenauigkeit mit gutem Erfolg angewandt werden.

3. Bestimmung von Bleidioxyd im Kalibleisilikatgemenge.

Das im Gemenge vorhandene PbO_2 wurde nach der Bunsenschen Methode zur Bestimmung von Peroxyden (Treadwell, Analytische Chemie, 2. Teil) ermittelt, indem die zu untersuchende Substanz für die Chlorentwicklung unmittelbar mit konzentrierter Salzsäure versetzt wurde.

4. Bestimmung von Mangandioxyd im Natronkalksilikatgemenge.

Ebenso wie PbO_2 wurde auch MnO_2 nach der Methode von Bunsen bestimmt. Dabei wurde auf etwa vorhandenes dreiwertiges Mangan keine Rücksicht genommen, sondern lediglich der abgebbare Sauerstoff bestimmt und als MnO_2 angegeben.

Bei der Behandlung mit konzentrierter Salzsäure blieb ein durch Spuren von Mn_2O_3 violett gefärbtes Glas zurück. Diese Spuren wurden vernachlässigt.

b) Untersuchungsreihen.

Da ein Gemenge beim Erhitzen infolge der Austreibung von Wasser und Kohlensäure an Gewicht verliert, so tritt schon hier-

durch eine Änderung des Prozentgehaltes an irgendeinem Bestandteil ein. Alle Analysenzahlen sind daher in den folgenden Tabellen auf die Ausgangssubstanz — also einschließlich des Glühverlustes — bezogen worden.

1. Nitrat und Nitrit.

In der ersten Versuchsreihe wurde die Zerstzung von KNO_3 und des intermediär auftretenden KNO_2 verfolgt. Das verwendete Gemenge (A) bestand aus

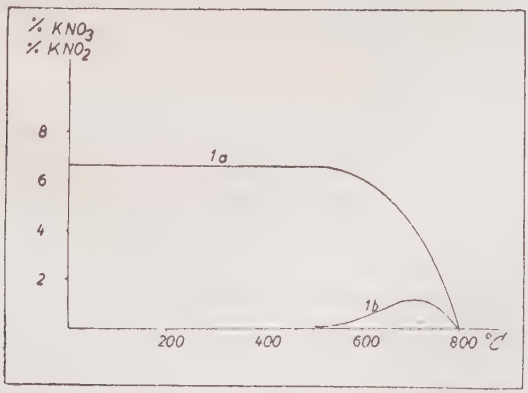
14,5% Na_2CO_3
6,8% KNO_3
17,1% $CaCO_3$
61,5% SiO_2

entsprechend einem Glase mit

0,8 Mol Na_2O
0,2 Mol K_2O
1 Mol CaO
6 Mol SiO_2

Die analytische Nachprüfung des Gemenges hatte 6,69% KNO_3 ergeben.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 3 zusammengestellt und in der Figur 3 graphisch dargestellt. Wie man sieht, beginnt der Zerfall von KNO_3 bei 500 °; es tritt vorübergehend Bildung von KNO_2 ein, aber schon bei 800 ° ist der Zerfall beendet und aller Stickstoff aus dem System verschwunden.



Figur 3: Zerfall von KNO_3 und KNO_2 im normalen Gemenge.
Kurve 1 a: Zerfall von KNO_3.
Kurve 1 b: Zerfall von KNO_2.

Da die Alkalinitrite für sich allein bis zu viel höheren Temperaturen beständig sind, so wurde den Ursachen für den schnellen Zerfall des gebildeten Nitrites nachgegangen; dieselben konnten entweder in einer Zwischenbildung von $Ca(NO_3)_2$ und einer besonders leichten Zersetzlichkeit dieses Salzes oder in einer Einwirkung der freien Kieselsäure auf das Kaliumnitrit gesucht werden. Demgemäß wurden zwei weitere Versuchsreihen angesetzt, derart daß aus dem Ausgangsgemenge einmal das Calciumcarbonat und das andere Mal die Kieselsäure fortgelassen wurden. Es entstanden so die Gemenge B und C nach folgenden Ansätzen:

Gemenge B	Gemenge C
17,5% Na_2CO_3	37,8% Na_2CO_3
8,3% KNO_3	17,8% KNO_3
74,2% SiO_2	44,4% $CaCO_3$

entsprechend 2 Sätzen mit

0,8 Mol Na_2O	0,8 Mol Na_2O
0,2 Mol K_2O	0,2 Mol K_2O
6 Mol SiO_2	1 Mol CaO

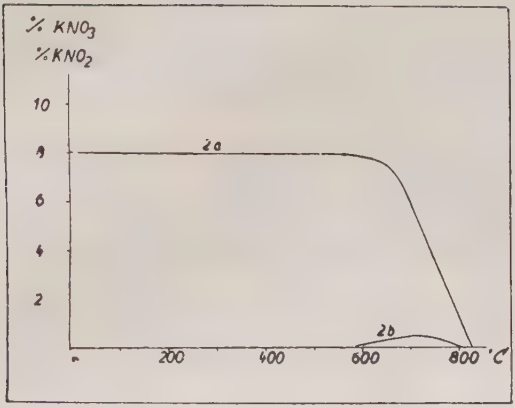
Die analytische Nachprüfung der beiden Gemenge hatte

8,04% KNO_3	18,17% KNO_3

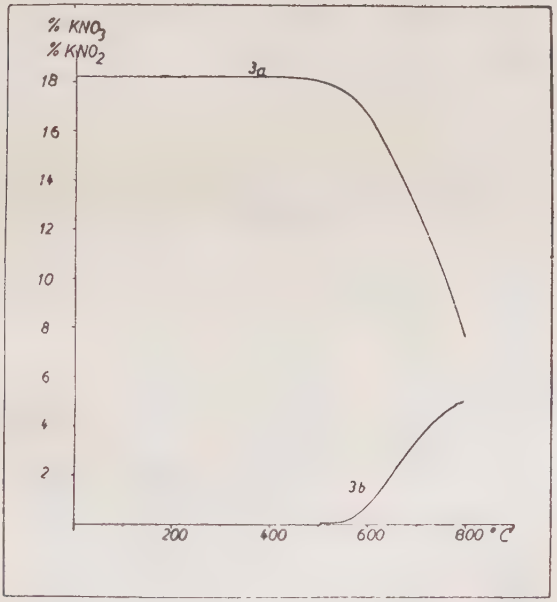
ergeben.

Die Tabellen 4 u. 5 und die Abbildungen 4 u. 5 (S. 31) geben den Verlauf der Zersetzung unter den veränderten Versuchbedingungen wieder. Man sieht, daß der Zerfall des KNO_3 in allen drei Reihen ziemlich gleich verläuft, woraus man schließen kann, daß dieser Zerfall durch die Bestandteile des Gemenges überhaupt nicht weesntlich beeinflußt wird.

Da das Fortlassen des Calciumcarbonates auch am Verhalten des KNO_2 nichts erhebliches ändert, so muß auch die Annahme, daß der frühzeitige Zerfall auf die Bildung von Calciumnitrit zurückzuführen sei, fallen gelassen werden. Dagegen lehrt ein Vergleich der Versuche A und C, daß die Kieselsäure in der Tat das Kaliumnitrit schon bei Temperaturen unter 800° vollständig zersetzt. Es wäre sehr interessant gewesen, das Verhalten des Kaliumnitrites bei Abwesenheit von Kieselsäure bis in höhere Temperaturgebiete zu verfolgen. Der Versuch mußte jedoch bei 800° abgebrochen werden, weil das Gemenge zu schmelzen begann und kein Tiegelmaterial zur Verfügung steht, das mit der Schmelzmasse nicht reagiert hätte.



Figur 4: Zerfall von KNO_3 und KNO_2 im Gemenge ohne $CaCO_3$.
Kurve 2 a: Zerfall von KNO_3.
Kurve 2 b: Zerfall von KNO_2.



Figur 5: Zerfall von KNO_3 und KNO_2 im Gemenge ohne SiO_2.
Kurve 3 a: Zerfall von KNO_3.
Kurve 3 b: Zerfall von KNO_2.

Tabelle 3.

Zersetzung von KNO_3 und KNO_2 im Natronkalksilikat-Gemenge.

Reihe A.

Erhitzungsdauer	Endtemperatur	Einwage in g	Gewichtsverlust in g	Gewichtsverlust in %	Endgehalt an KNO_3	Endgehalt an KNO_2	Endgehalt an Gesamtstickstoff
0	—	—	—	—	6,69 %	—	0,93 %
14min	250°	9,9205	0,0527	0,53	6,74 %	—	0,93 %
19min	375°	9,6106	0,0576	0,60	6,71 %	—	0,93 %
22min	500°	9,8982	0,0694	0,70	6,70 %	0,07 %	0,94 %
26min	550°	9,5408	0,0720	0,84	6,45 %	0,11 %	0,91 %
32min	625°	7,8914	0,0989	1,25	6,22 %	0,56 %	0,95 %
33min	660°	13,2184	0,1605	1,21	5,19 %	0,90 %	0,79 %
35min	700°	9,4228	0,2054	2,18	4,28 %	1,14 %	0,78 %
43min	725°	13,8784	0,4284	3,09	3,47 %	1,13 %	0,67 %
44min	750°	10,9889	0,9665	8,80	1,60 %	0,65 %	0,33 %
48min	775°	15,2059	1,4770	9,70	1,41 %	0,50 %	0,28 %
52min	800°	8,1200	1,3190	16,24	—	—	—
64min	900°	10,7004	1,8650	17,34	—	—	—

Tabelle 4.

Zersetzung von KNO_3 und KNO_2 im Gemenge ohne Calciumcarbonat.

Reihe B.

Erhitzungsdauer	Endtemperatur	Einwage in g	Gewichtsverlust in g	Gewichtsverlust in %	Endgehalt an KNO_3	Endgehalt an KNO_2	Endgehalt an Gesamtstickstoff
0	—	—	—	—	8,04 %	—	1,11 %
30min	620°	10,4986	0,7484	7,15	7,75 %	0,18 %	1,10 %
35min	670°	9,9491	0,7592	7,63	7,27 %	0,39 %	1,07 %
41min	720°	10,3153	0,9216	8,93	5,02 %	0,55 %	0,79 %
43min	750°	11,2642	1,1263	10,00	3,43 %	0,41 %	0,54 %
51min	815°	11,2040	1,3040	11,64	0,71 %	0,04 %	0,11 %

Tabelle 5.

Zersetzung von KNO_3 und KNO_2 im Gemenge ohne Kieselsäure.

Reihe C.

Erhitzungsdauer	Endtemperatur	Einwage in g	Gewichtsverlust in g	Gewichtsverlust in %	Endgehalt an KNO_3	Endgehalt an KNO_2	Endgehalt an Gesamtstickstoff
0	—	—	—	—	18,17 %	—	2,52 %
19min	500°	8,8450	0,0605	0,68	18,04 %	—	2,50 %
32min	600°	11,1858	0,1145	1,00	16,72 %	0,69 %	2,43 %
34min	650°	10,3441	0,1409	1,39	14,98 %	2,07 %	2,42 %
37min	700°	9,6445	0,1800	1,87	13,39 %	3,18 %	2,38 %
42min	750°	11,1523	0,3230	2,90	10,49 %	4,54 %	2,20 %
50min	800°	9,9010	0,9448	9,54	7,38 %	5,02 %	1,85 %

Tabelle 6.

Wechselbeziehung zwischen As_2O_3 und As_2O_5 im Natronkalksilikat-Gemenge.

Reihe D.

Erhitzungsdauer	Endtemperatur	Einwage in g	Gewichtsverlust in g	Gewichtsverlust in %	Endgehalt an As_2O_3	Endgehalt an As_2O_5	Endgehalt an As(als As_2O_3)
0	—	—	—	—	9,1 %	—	9,1 %
15min	300°	11,5989	0,2672	2,30	9,2 %	0,3 %	9,4 %
17min	350°	10,9545	0,2936	2,68	7,9 %	1,7 %	9,5 %
18min	400°	9,5094	0,3140	3,30	6,0 %	3,8 %	9,3 %
21min	450°	12,5723	0,4796	3,82	4,9 %	5,0 %	9,2 %
23min	500°	9,5586	0,4350	4,55	3,1 %	6,2 %	8,7 %
28min	600°	10,0218	0,5245	5,23	2,0 %	8,1 %	8,5 %
36min	700°	10,2790	0,7010	6,82	0,9 %	9,3 %	8,9 %
53min	815°	10,5911	1,2020	11.35	1,1 %	9,6 %	9,4 %
58min	900°	11,1088	1,3572	12,22	1,1 %	9,1 %	9,0 %
120min	1000°	4,9340	0,6139	12,44	1,2 %	9,2 %	9,1 %
95min	1100°	3,8644	0,4760	12,32	1,0 %	9,2 %	9,0 %
109min	1200°	6,5971	0,8170	12,38	1,1 %	9,2 %	9,0 %
120min	1300°	6,3858	0,8009	12,54	0,9 %	8,7 %	8,4 %
124min	1400°	6,6361	0,9726	14,66	1,4 %	5,0 %	5,4 %

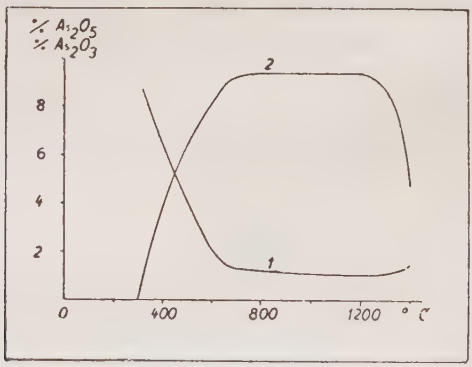
2. Arsenik und Arsensäure.

Das Ausgangsmaterial (D) für diese Reihe war analog dem der vorigen Reihen zusammengesetzt, nur daß es statt des Salpeters Arsenik enthielt:

Entsprechend einem Glase von der Zusammensetzung	enthielt das Gemenge D
1 Mol Na_2O	13,3% Na_2CO_3
1 Mol CaO	16,0% $CaCO_3$
6 Mol SiO_2	5,6% SiO_2
+ 10% As_2O_3	9,1% As_2O_3
auf das Gemenge	

Analyse: 9,1% As_2O_3.

Die Tabelle 6 (S. 33) bringt die Zahlenwerte dieser Reihe; in der nebenstehenden Figur 6 sind die zugehörigen Kurven dargestellt.



Figur 6:
Wechselbeziehung zwischen As_2O_3 und As_2O_5 im Natronkalksilikat-Gemenge.
Kurve 1: Gehalt an As_2O_3.
Kurve 2: Gehalt an As_2O_5.

Bei der Besprechung der Analysenmethode wurde bereits gesagt, daß die absoluten Werte von As_2O_3 etwas zu hoch, die von As_2O_5 etwas zu niedrig ausfallen. Berücksichtigt man dies, so kann man annehmen, daß zwischen 700° und 1300° der Gehalt an As_2O_3 praktisch auf O herabgeht und der Gehalt an As_2O_5 ent-

sprechend ansteigt, ohne daß der Gesamtgehalt an Arsen eine Einbuße erfährt. Die Kurven zeigen dann aber sehr schön, wie oberhalb 1300 ° der Zerfall des vorher gebildeten As_2O_5 einsetzt und dieser Zerfall mit einem zunehmenden Verlust an Gesamt-Arsen verbunden ist.

Die Bedeutung dieser Vorgänge für die Läuterung des Glases soll an späterer Stelle (Abschnitt E) in Verbindung mit anderen Beobachtungen besprochen werden.

3. Bleidioxyd.

In Anlehnung an die Technik wurde die Sauerstoffabgabe des Bleidioxydes an einem Kalibleiglase studiert; das Blei wurde in Form von Mennige mit einem Superoxydgehalt von 30,7% in das Gemenge (E) eingeführt. Die Mennige spielt hierbei eine doppelte Rolle: mit ihrem PbO-Anteil wirkt sie ohne weiteres als Glasbildner, während dem PbO_2-Anteil zunächst die Aufgabe der Sauerstofflieferung zufällt und er sich erst nach der Sauerstoffabgabe an der Silikatbildung beteiligen kann.

In Parallele mit den untersuchten Natronkalkgläsern wurde für das Kalibleiglas folgender Ansatz gewählt:

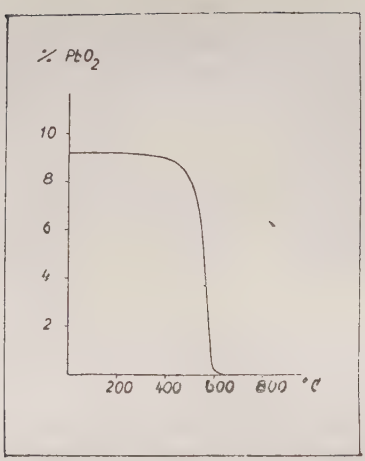
Entsprechend einem Glase von der Zusammensetzung	enthielt das Gemenge E
1 Mol K_2O	22,4% K_2CO_3
1 Mol PbO ($\sim \frac{1}{3}$ Mol Pb_3O_4)	30,1% Pb_3O_4
6 Mol SiO_2	47,5% SiO_2

Die analytsiche Nachprüfung beschränkte sich auf eine Bestimmung des aktiven Sauerstoffes; er wurde entsprechend 9,15% PbO_2 gefunden.

Wie Tabelle 7 und Figur 7 zeigen, zerfällt das in der Mennige enthaltene Bleisuperoxyd zwischen 400 ° und 600 °. Damit ist gezeigt, daß sich die Mennige beim Erhitzen im Glasgemenge nicht anders verhält, als wenn sie für sich allein erhitzt wird, denn der Sauerstoffdruck der reinen Mennige erreicht bei 550 ° den Wert von $^1/_5$ at.[48]

Der Zerfall des PbO_2 ließ sich bei Ausführung der Versuche deutlich an der Farbänderung verfolgen, weswegen der Farbton

48. H. Le Chatelier, Bull. Soc. Chim., Bd. 17, Jg. 1897, S. 791.



Figur 7: Zersetzung von PbO_2 im Kalibleisilikat-Gemenge.

der Brennproben in die letzte Spalte der Tabelle 7 aufgenommen worden ist. Der Übergang von orange über rosa nach gelb ist auf die Umwandlung von Pb_3O_4 in PbO zurückzuführen, während der Übergang von gelb nach weiß die Bildung des Bleisilikates erkennen läßt.

Der frühzeitige Zerfall des PbO_2 bot die Veranlassung zu einer weiteren Versuchsreihe, bei welcher ein Teil des Kalis als Salpeter in das Gemenge eingeführt wurde; es war nicht ausgeschlossen, daß ein solches Gemenge den Sauerstoff länger festhalten würde. Für den Versuch wurde folgender Ansatz (F) gewählt:

Entsprechend einem Glase von der Zusammenstellung	enthielt das Gemenge F
0,7 Mol K_2O	15,2% K_2CO_3
0,3 Mol K_2O	7,8% KNO_3
1 Mol PbO (~ ⅓ Mol Pb_3O_4)	29,9% Pb_3O_4
6 Mol SiO_2	47,1% SiO_2

Für die analytische Nachprüfung wurde das Gemenge mit Wasser ausgezogen; im Filtrat konnte der Salpeter, im Rückstand der aktive Sauerstoff der Mennige bestimmt werden. Die Analyse ergab

7,93% KNO_3
8,95% PbO_2

Tabelle 7.

Zersetzung von PbO_2 im Kalibleisilikat-Gemenge.

Reihe E.

Erhitzungsdauer	Endtemperatur	Einwage in g	Gewichtsverlust in g	Gewichtsverlust in %	Endgehalt an PbO_2	Farbe
0	—	—	—	—	9,15 %	rot
8min	100°	10,8300	0,1745	1,61	9,15 %	rot
12min	210°	9,7702	0,3435	3,52	9,11 %	rot
15min	300°	10,2453	0,3764	3,67	9,07 %	rot
19min	400°	8,4678	0,3088	3,65	8,96 %	rot
23min	515°	12,1084	0,5021	4,15	7,64 %	rot
24min	550°	9,2784	0,4515	4,87	5,74 %	orange
26min	575°	9,2534	0,4920	5,32	2,77 %	rosa
27min	600°	11,4483	0,6455	5,64	0,41 %	gelb-rosa
37min	700°	10,4331	0,7571	7,26	0,04 %	gelb
46min	800°	11,1843	1,0544	9,43	—	schwach gelb
81min	920°	10,6644	1,1222	10,52	—	weiß

Tabelle 8.

Zersetzung von MnO_2 im Natronkalksilikat-Gemenge.

Reihe G.

Erhitzungsdauer	Endtemperatur	Einwage in g	Gewichtsverlust in g	Gewichtsverlust in %	Endgehalt an MnO_2
0	—	—	—	—	8,54 %
24min	500°	11,4971	0,0832	0,72	8,54 %
25min	550°	4,3912	0,0548	1,25	8,17 %
28min	600°	11,8847	0,2473	2,08	7,76 %
30min	650°	6,9202	0,2184	3,16	7,26 %
37min	700°	12,1316	0,5378	4,43	7,24 %
41min	750°	11,2177	0,6974	6,22	7,36 %
46min	800°	11,0314	1,0556	9,57	7,35 %
57min	850°	10,6616	1,4442	13,54	6,82 %
71min	900°	10,5557	1,5474	14,66	3,85 %
66min	1000°	5,7033	0,8624	15,12	0,48 %
73min	1100°	6,3284	0,9757	15,42	0,11 %

Da im erhitzten Gemenge eine analytische Trennung von KNO_3 und PbO_2 wegen der Plumbat- und Plumbit-Bildung nicht möglich ist, so beschränkte sich die Untersuchung der Brennproben auf die qualitative Prüfung auf aktiven Sauerstoff nach B u n s e n und auf Stickstoff als Ammoniak. Er zeigte sich, daß schon nach einer Erhitzung auf 900 ° weder aktiver Sauerstoff noch Stickstoff nachgewiesen werden konnten.

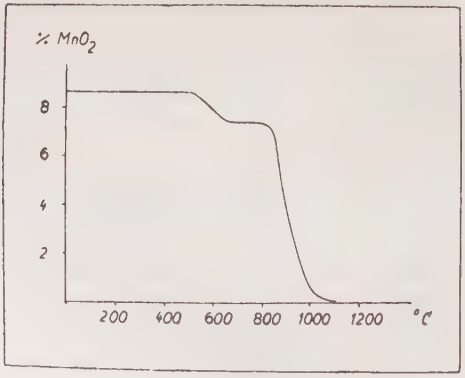
4. Braunstein.

Schließlich wurde noch Braunstein in Bezug auf seinen „Sauerstoffhaushalt" im Gemenge untersucht. Hierzu diente das Gemenge (G):

Entsprechend einem Glase von der Zusammensetzung	enthielt das Gemenge G
1 Mol Na_2O	17,2% Na_2CO_3
1 Mol CaO	15,9% $CaCO_3$
6 Mol SiO_2	57,3% SiO_2
+ 10% MnO_2 auf das Gemenge.	9,5% MnO_2

Die analytische Nachprüfung des aktiven Sauerstoffes ergab 8,54% MnO_2.

In der Tabelle 8 (S. 37) sind die Werte für diese Reihe zusammengefaßt; Figur 8 bringt die graphische Darstellung. Man erkennt



Figur 8: Zersetzung von MnO_2 im Natronkalksilikat-Gemenge.

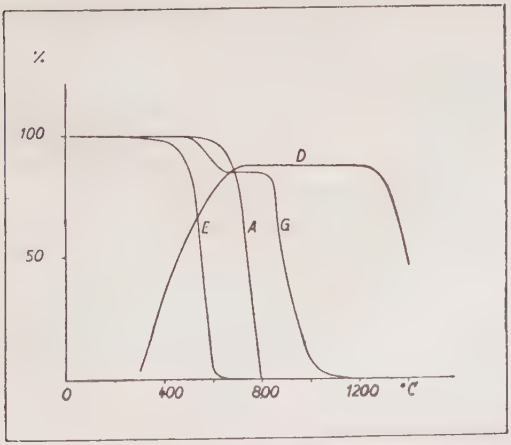
zunächst, daß der Zerfall des Braunsteins stufenweise vor sich geht. Etwa zwischen 500 ° und 600 ° wird eine geringe Sauerstoffmenge

abgegeben, was nach R. J. Meyer und K. Rötgers[49] auf die Zwischenbildung von Mn_2O_3 schließen läßt; in der graphischen Darstellung drückt sich dies als ein Verlust an MnO_2 aus. Die Hauptmenge des Sauerstoffes wird dann zwischen 900° und 1000° abgegeben, jedoch läßt die violette Farbe des mit Salzsäure nicht aufschließbaren Analysenrückstandes der auf 900° und darüber erhitzten Proben erkennen, daß auch bei hohen Temperaturen ein kleiner Rest von Mn_2O_3 erhalten bleibt, der zwar nicht stabil ist, der aber als Bestandteil der gebildeten Glasmasse nur sehr langsam zerfällt.

c) Vergleich der Untersuchungsergebnisse.

Um die vier Sauerstoffspender bezüglich ihrer Wirksamkeit bei verschiedenen Temperaturen vergleichen zu können, wurde für jede Versuchstemperatur und jeden Sauerstoffspender die Menge des abgebbaren Sauerstoffes in Prozenten der Menge des in das Gemenge eingeführten aktiven Sauerstoffes ausgedrückt. Als eingeführte Sauerstoffmenge wurde bei der Arsenikreihe diejenige Menge zu Grunde gelegt, die das Arsentrioxyd beim vollständigen Übergang in Arsenpentoxyd maximal hätte aufnehmen können.

Aus der Zusammenstellung in Tabelle 9 und aus dem Kurvenverlauf in Figur 9 erkennt man die hervorragende Bedeutung des Arseniks als Sauerstoffspender bei den hohen Temperaturen des Läuterungsprozesses (1300—1400°).



Kurve A: KNO_3
Kurve D: As_2O_3
Kurve E: Pb_3O_4
Kurve G: MnO_2

Figur 9: Verfügbarer Sauerstoff in % des eingeführten Sauerstoffes.

49. R. J. Meyer und K. Rötgers, Z. f. Anorg. Chem., Bd. 57, Jg. 1908, S. 104.

Tabelle 9.

Verfügbarer Sauerstoff in % des eingeführten aktiven Sauerstoffes.

t °C	Gemenge A (KNO_3)	Gemenge D (As_2O_3)	Gemenge E (Pb_3O_4)	Gemenge G (MnO_2)
0	100 %	—	100 %	100 %
100	—	—	100 %	—
210	—	—	100 %	—
250	101 % *)	—	—	—
300	—	3 %	99 %	—
350	—	16 %	—	—
375	100 %	—	—	—
400	—	36 %	98 %	—
450	—	47 %	—	—
500	101 % *)	59 %	—	100 %
515	—	—	84 %	—
550	97 %	—	63 %	96 %
575	—	—	30 %	—
600	—	77 %	3 %	91 %
625	103 % *)	—	—	—
650	—	—	—	85 %
660	93 %	—	—	—
700	84 %	88 %	Spur	85 %
725	72 %	—	—	—
750	36 %	—	—	86 % *)
775	30 %	—	—	—
800	0 %	—	0 %	86 % *)
815		91 %		—
850		—		80 %
900		86 %		45 %
1000		87 %		6 %
1100		87 %		1 %
1200		87 %		0 %
1300		82 %		
1400		47 %		

*) Die Ungenauigkeit erklärt sich aus der Kleinheit der absoluten Analysenzahlen.

III. Tensimetrische Untersuchungen.

Die bei den analytischen Versuchen beobachtete Aufnahme und Abgabe von Sauerstoff durch die im Gemenge befindlichen Verbindungen des Arsens gab die Veranlassung zu tensimetrischen Untersuchungen, bei welchen dem Mechanismus dieser Vorgänge weiter nachgegangen werden sollte.

Zunächst galt es, die Frage zu beantworten, wie sich das freie Oxyd As_2O_5 bezüglich der Abgabe von Sauerstoff verhält; sodann war zu untersuchen, welche Veränderung gegenüber dem festgestellten Verhalten eintritt, wenn das Oxyd zu Arseniat gebunden ist; endlich galt es, zu prüfen, inwieweit der Vorgang durch das Vorhandensein einer Glasmasse beeinflußt wird.

Durch die Ausführung tensimetrischer Messungen war weiter die Möglichkeit geboten, dem Verhalten des dreiwertigen Arsens in den an früherer Stelle beschriebenen, rasch gekühlten Gläsern KAs 1—4 nachzugehen. Während man in technischen Gläsern das Arsen meistens in Form des Pentoxydes findet, hatte die Untersuchung der abgeschreckten Gläser KAs 1—4 zur Feststellung erheblicher Mengen von As_2O_3 geführt. Es war zu erwarten, daß die Gläser beim Wiedererhitzen Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre aufnehmen würden.

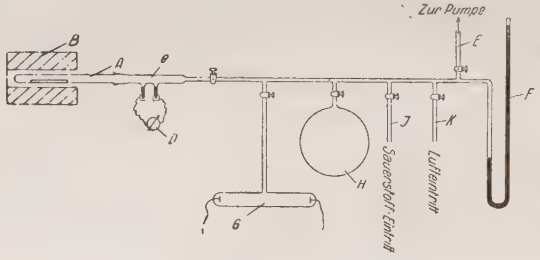
Für die geplanten Untersuchungen wurde das tensimetrische Verfahren gewählt, einmal, weil es die Möglichkeit stetiger Beobachtung bot, sodann auch, weil die große Empfindlichkeit der tensimetrischen Messung noch genauere Ergebnisse versprach, als sie in den teils sehr komplizierten Systemen durch die Analyse zu erreichen gewesen wären.

Dagegen mußte auf einen dritten Vorteil, den das tensimetrische Verfahren hätte bieten können, bewußt verzichtet werden. Wegen der leichten Flüchtigkeit des Arseniks und wegen der — wie wir später sehen werden — sehr hohen Zersetzungstemperatur des Natriumarseniats konnte an eine Festlegung des Gleichgewichtes $As_2O_5 \rightleftharpoons As_2O_3 + O_2$ weder für die freien Oxyde, noch für ihre Natriumverbindungen, noch gar für die in Gläsern enthaltenen Arsenoxyde gedacht werden. Im Hinblick auf die technologischen Zwecke, die die vorliegende Untersuchung verfolgt, ist das aber

kaum ein Mangel, denn der Technik ist bei ihrem heutigen Stande schon erheblich gedient, wenn ihr gesagt werden kann, in welchem Temperaturgebiet die in Frage kommenden Reaktionen mit fühlbarer Geschwindigkeit einsetzen, und in welchem Temperaturgebiet sie einigermaßen schnell vollständig ablaufen. Eine Antwort auf diese Fragen war von den tensimetrischen Messungen aber unbedingt zu erwarten.

a) Apparatur.

Für die tensimetrischen Messungen diente eine Apparatur, die in Figur 10 schematisch wiedergegeben ist.



Figur 10: Apparatur für die tensimetrischen Untersuchungen.

Die zu erhitzende Substanz wurde in einem Platinschiffchen oder in einem Platintiegel in das Reaktionsgefäß A eingeführt, das vermittels des Ofens B beheizt werden konnte. Der Temperaturmessung diente ein Thermoelement, dessen freie Enden in zwei Ansatzstutzen des Verbindungsstückes C in Quecksilber eintauchten; durch zwei in die Stutzen eingeschmolzene Platindrähte wurde die Verbindung mit den Klemmen des Galvanometers D hergestellt. Für die rasche Evakuierung der Apparatur diente eine bei E angeschlossene zweistufige Hochvakuum-Ölpumpe der Firma A. Pfeiffer. Der Gasdruck wurde an einem Quecksilbermanometer F abgelesen. Um die Apparatur rasch auf ihre Dichtigkeit prüfen zu können, besaß sie ein Geißlerrohr G. Der Rundkolben H von 1 Liter Inhalt war angeschlossen, um eine Eichung des Apparatevolumens vornehmen zu können. Weitere Ansatzstutzen J und K dienten zur Füllung der Apparatur. Die einzelnen Teile der Appa-

ratur waren durch Schliffe miteinander verbunden, welche durch Picein gedichtet wurden.

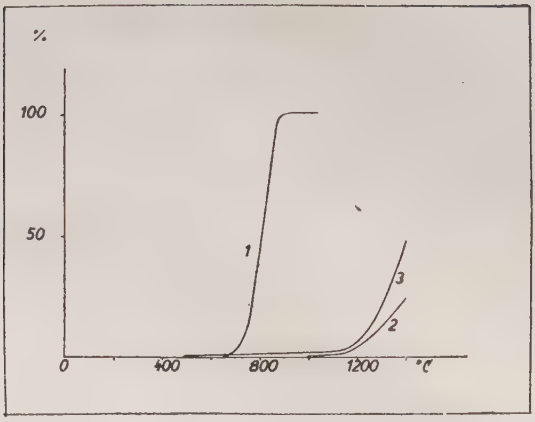
Es wurden zwei derartige Apparaturen aufgestellt, die eine für Temperaturen bis 800° mit einem Reaktionsgefäß aus Quarzglas, die andere für Temperaturen bis 1400° mit einem solchen aus gasdichter K-Masse der Staatlichen Porzellanmanufaktur. Die Erhitzung erfolgte im Temperaturgebiet unterhalb 800° durch einen Ofen mit Chrom-Nickel-Außenwicklung, im Gebiet der hohen Temperaturen durch einen Ofen mit Platin-Innenwicklung.

b) Ergebnisse.

Die Versuche gliedern sich in zwei Teile. In der ersten Serie wurde die Abgabe von Sauerstoff zunächst an reinen Arsenpräparaten und dann an solchen in Verbindung mit Glas (Natriumtetrasilikat) untersucht (Versuch 1—3). In der zweiten Serie wurde an den früher beschriebenen, abgeschreckten Gläsern KAs 1—4 die Sauerstoffaufnahme verfolgt, um festzustellen, ob in den Gläsern Umwandlung des nachgewiesenen As_2O_3 in As_2O_5 eintritt (Versuch 4—7).

Versuch 1. Reines As_2O_5 wurde im Vakuum bis auf 1040° erhitzt. Die Ergebnisse sind in Tafel 10 eingetragen und in Figur 11, Kurve 1 (S. 44), graphisch dargestellt. Es erwies sich als zweckmäßig, die zunächst tensimetrisch gemessene Sauerstoffabgabe auf absolute Sauerstoffmengen umzurechnen und diese in Prozenten der in der Ausgangssubstanz enthaltenen abgebbaren Sauerstoffmenge auszudrücken, wie es in der letzten Spalte der Tabelle 10 (und den folgenden Tabellen) geschehen ist.

Für die Durchführung der Berechnung wurde davon ausgegangen, daß von dem gesamten, zu 412 cm^3 bestimmten Gasvolumen ein Viertel mit der gemessenen Ofentemperatur und der Rest mit Zimmertemperatur von 20° in die Rechnung einzusetzen war. Da die Übergangstemperatur unberücksichtigt bleiben mußte und hierdurch eine gewisse, wenn auch geringe, Unsicherheit in die Rechnung einging, so sind hier und in den folgenden Tabellen die berechneten Prozentzahlen durch das Zeichen „~“ als Näherungswerte gekennzeichnet.



Figur 11:
Tensimetrisch gemessene Sauerstoffabgabe in % der abgebbaren Menge.
Kurve 1: As_2O_5
Kurve 2: $Na_4As_2O_7$
Kurve 3: $Na_4As_2O_7 + Na_2O \cdot 4SiO_2$

Tabelle 10.

Sauerstoffabgabe von 1,5 g As_2O_5 mit 0,21 g abgebbarem Sauerstoff.

Zeit in Minuten	t °C	Abgegebener Sauerstoff in mm Hg	Abgegebener Sauerstoff in % der abgebbaren Menge
0	20	—	—
9	150	—	—
12	275	—	—
18	385	—	—
23	485	—	—
29	585	—	—
33	625	0,1	~ 0,03 %
38	675	3,1	~ 0,9 %
42	730	21,7	~ 6,1 %
48	780	130,0	~ 36 %
52	820	229,1	~ 64 %
60	865	358,2	~ 100 %
63	910	358,9	~ 100 %
67	955	360,1	~ 100 %
72	1000	360,8	~ 100 %
76	1040	362,1	~ 100 %

Als Ergebnis des Versuches ist der Tafel 10 und der ihr entsprechenden Kurve zu entnehmen, daß die Zersetzung des As_2O_5 bei 625 ° meßbare Werte annimmt, bei etwa 750 ° lebhaft wird und bei etwa 850 ° schnell zu Ende geht.

Versuch 2. Statt des freien Arsenpentoxydes wurde beim Versuch 2 Natriumpyroarseniat ($Na_4As_2O_7$) in den Ofen eingeführt, das durch Erhitzen von kristallisiertem Natriumarseniat ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$) auf 300 ° in einer Trockenpistole über Phosphorpentoxyd hergestellt worden war. Tafel 11 und Figur 11, Kurve 2 (S. 44), zeigen, daß die Zersetzung des gebundenen As_2O_5 in einem viel höheren Temperaturbereich erfolgt, als die des freien: Erst bei etwa 1000 ° wird die Zersetzung meßbar und selbst bei

Tabelle 11.

Sauerstoffabgabe von 2,0 g entwässertem Natriumarseniat ($Na_4As_2O_7$) mit 0,18 g abgebbarem Sauerstoff.

Zeit in Minuten	t °C	Abgegebener Sauerstoff in mm Hg	Abgegebener Sauerstoff in % der abgebbaren Menge
0	20	—	—
11	150	—	—
17	275	—	—
24	385	—	—
30	485	—	—
36	585	—	—
42	685	—	—
49	780	—	—
55	865	—	—
62	955	—	—
66	995	0,50	~ 0,16 %
70	1040	1,0	~ 0,3 %
73	1085	2,4	~ 0,8 %
77	1125	5,6	~ 1,8 %
81	1170	8,6	~ 2,8 %
86	1210	14,9	~ 4,8 %
91	1250	24,4	~ 7,8 %
96	1295	36,3	~ 12 %
102	1330	47,2	~ 15 %
108	1375	67,8	~ 22 %
111	1400	75,2	~ 24 %

1400° ist im Verlauf von fast 2 Stunden nur etwa ein Viertel der abgebbaren Sauerstoffmenge in Freiheit gesetzt.

Versuch 3. Durch den dritten Versuch sollte ermittelt werden, inwieweit die Sauerstoffabgabe des gebundenen Arsenpentoxydes durch die Gegenwart der Glassubstanz, also durch sehr saure Silikate, beeinflußt wird. Für den Versuch diente eine innige Mischung von Natriumpyroarseniat ($Na_4As_2O_7$) mit Natriumtetrasilikat ($Na_2O \cdot 4SiO_2$) im Molverhältnis 1 : 1. Wie der Tabelle 12

Tabelle 12.

Sauerstoffabgabe von 2,0 g einer Mischung aus entwässertem Natriumarseniat und Natriumtetrasilikat mit 0,10 g abgebbarem Sauerstoff.

Zeit in Minuten	t °C	Abgegebener Sauerstoff in mm Hg	Abgegebener Sauerstoff in % der abgebbaren Menge
0	20	—	—
9	150	—	—
13	275	—	—
17	385	—	—
22	485	1,0	~ 0,6 %
24	535	2,0	~ 1,2 %
27	585	2,0	~ 1,2 %
30	635	2,1	~ 1,3 %
33	685	2,3	~ 1,4 %
36	730	2,3	~ 1,4 %
40	780	2,5	~ 1,5 %
43	820	2,7	~ 1,6 %
47	865	2,8	~ 1,7 %
51	910	2,8	~ 1,7 %
55	955	3,0	~ 1,8 %
58	995	3,0	~ 1,8 %
62	1040	3,0	~ 1,8 %
67	1085	3,6	~ 2,1 %
70	1125	3,9	~ 2,3 %
74	1170	5,8	~ 3,4 %
78	1210	11,0	~ 6,5 %
83	1250	20,5	~ 12 %
86	1295	32,9	~ 19 %
91	1330	46,6	~ 27 %
96	1375	57,3	~ 34 %
101	1400	64,2	~ 48 %

und der Kurve 3 in Figur 11 (S. 44) zu entnehmen ist, wird die Sauerstoffabgabe aus dem Arseniat in der Tat durch die Gegenwart des sauren Silikates begünstigt: die bei den verschiedenen Temperaturen gefundenen Sauerstoffmengen sind, auf die abgebbare Sauerstoffmenge bezogen, etwa doppelt so groß als bei dem Versuch mit Arseniat ohne Silikatzusatz. Man wird annehmen dürfen, daß durch das saure Silikat Arsenpentoxyd in Freiheit gesetzt wird, und dieses dann bei der hohen Temperatur sehr schnell zerfällt.

Im Ganzen lehrt indessen der Vergleich der drei Kurven in Figur 11, daß auch im Glase sich das Alkaliarseniat erst bei sehr viel höheren Temperaturen zersetzt, als das freie Arsenpentoxyd, daß also das Arseniat als ein wirksamer Sauerstoffspender bei der hohen Temperatur der Läuterung anzusehen ist, wie sich das bereits bei den analytischen Untersuchungen im ersten Teil dieser Arbeit ergeben hatte, und wie es auch nach den alten qualitativen Angaben von Lefèvre[50] anzunehmen war.

Durch den zweiten Teil der tensimetrischen Messungen sollte festgestellt werden, ob die Gläser KAs 1—4 bei Behandlung in Sauerstoff Sauerstoff aufnehmen.

Für die Durchführung der Versuche diente wieder die in Figur 10 dargestellte Apparatur, derart, daß die im Schiffchen befindliche Glassubstanz unter dem Druck einer halben Atmosphäre Sauerstoff 4¼ Stunden lang auf die Versuchstemperatur von 500 ° erhitzt und die durch Sauerstoffaufnahme verursachte Druckänderung gemessen wurde.

Um die Abgabe kleiner Kohlensäure- und Wassermengen, die trotz der vorherigen Entgasung möglicherweise noch in den Gläsern enthalten sein konnten, unschädlich zu machen, war in den kalten Teil des Erhitzungsrohres je ein Schiffchen mit Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd eingeführt.

Druck und Temperatur wurden vor Beginn der Erhitzung und nach völligem Wiedererkalten gemessen; aus den gefundenen Werten wurde das Sauerstoffvolumen als Normalvolumen bei 0 ° und 760 mm Quecksilber berechnet und aus der Differenz der Volumina die Sauerstoffaufnahme durch das Glas ermittelt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 13 zusammen-

50. M. C. Lefèvre, Ann. Chim. Phys., Bd. 27, Jg. 1892, S. 1.

gestellt; hierbei wurden die Gläser nach steigendem Gehalt an As_2O_3 geordnet und für jede Einwage die Menge des aufnehmbaren Sauerstoffes eingetragen. Die verbrauchten Sauerstoffmengen, die zunächst in cm^3 gefunden waren, sind auf mg und diese wieder auf Prozent der aufnehmbaren Sauerstoffmengen umgerechnet worden.

Wenn man sich auch darüber klar sein muß, daß es sich hier nicht um Gleichgewichtsmessungen handelt, und die gefundenen Zahlen nur dem Gange nach gewertet werden dürfen, so lehrt die Tabelle doch, daß tatsächlich Sauerstoffaufnahme stattfindet, daß die absolute Menge des aufgenommenen Sauerstoffes mit dem

Tabelle 13.

Sauerstoffaufnahme von Arsengläsern bei 500° C während 4¼ Stunden.

Versuch	Glas	Analyse As_2O_5	Analyse As_2O_3	Einwage	Aufnehmbare O_2-Menge	Aufgen. O_2-Menge in cc	in mg	in %*
4	KAs 2	3,2%	1,4%	2,1 g	4,8 mg	1,9	2,7	56
5	KAs 3	7,7%	1,6%	2,1 g	5,4 mg	1,7	2,4	44
6	KAs 1	3,7%	3,3%	2,1 g	11,2 mg	3,0	4,3	38
7	KAs 4	1,9%	5,7%	2,0 g	18,4 mg	3,4	4,9	28

* in Prozent der aufnehmbaren Menge.

As_2O_3-Gehalt wächst, und daß man sich der Sättigung mit Sauerstoff um so schneller nähert, je geringer der Sauerstoffbedarf an sich ist. Da alle Versuchsbedingungen, wie Temperatur, Sauerstoffdruck, Zeit und Korngröße, bei allen Versuchen konstant waren, dürfte die Erklärung für diese überraschende Feststellung darin zu suchen sein, daß die Wegsamkeit für den Sauerstoff im Innern der Glasmasse sehr gering ist und die schnelle Aufnahme größerer Sauerstoffmengen behindert.

Konnte durch diese Versuche auch nur qualitativ gezeigt werden, daß im Glase enthaltenes dreiwertiges Arsen bei Temperaturen um 500° C Sauerstoff aufzunehmen vermag, so eröffnet diese Feststellung für die Technik die Möglichkeit einer nachträglichen Resorption von Sauerstoffgispen während der Abkühlung durch etwa noch vorhandenes As_2O_3.

IV. Optische Untersuchungen.

a) Methodisches.

Bei der einleitenden Besprechung der Rolle, welche den Sauerstoffspendern für die chemische Entfärbung zufällt, wurden bereits Arbeiten erwähnt, in welchen spektrale Absorptionsmessungen herangezogen wurden, um die Lage der Oxydationsgleichgewichte von Farboxyden im Glase zu charakterisieren. Diese optische Methode ist unter allen uns heute zur Verfügung stehenden Untersuchungsverfahren am besten geeignet, um solche Probleme zu klären. Wie schon der Widerspruch in der Untersuchung von Fuwa* zwischen analytischen und optischen Beobachtungen zeigte, ist man bei komplizierten Systemen, also bei Anwesenheit mehrerer Oxydpaare in einem Glas, nicht mehr in der Lage, auf analytischem Wege allein zu entscheiden, welche Oxydationsstufen wirklich vorliegen, da die bei der Aufschließung des Glases unvermeidlichen Nebenreaktionen das Ergebnis verfälschen.

Die Absorptionsmessungen lassen sich am besten in jenem Spektralgebiet auswerten, in dem eine der Komponenten eine starke Absorption besitzt, die Absorption der anderen Komponenten aber vernachlässigt werden kann. So erweist es sich für die Untersuchung der Eisengläser als zweckmäßig, im langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums, sowie im nahen Ultrarot zu arbeiten, denn bei 1000—1100 mμ besitzt das Eisenoxydul im Glas, ebenso wie das Ferroion in wässeriger Lösung, ein Absorptionsmaximum; Ferriverbindungen ebenso wie Cerverbindungen, ferner die Arsenoxyde und die Oxyde des Mangans besitzen in diesem Gebiet keine Absorption. Bei der Untersuchung der Mangangläser wiederum ist die Absorption im grünen Spektralgebiet entscheidend, da Manganiverbindungen hier ihre maximale Absorption haben.

Für die vorliegende Untersuchung wurde eine Apparatur benutzt, welche aus einem Doppelmonochromator, einer Sperrschichtphotozelle und einem Spiegelgalvanometer nach Zernicke bestand. Nähere Einzelheiten über die verwendete Apparatur können bei H. Pfeilschifter[51] eingesehen werden.

---

* siehe Seite 19.

51. H. Pfeilschifter, Ein Beitrag zum Farbwechsel der Kobaltsalze. Dissertation, Berlin 1936.

b) Untersuchungsreihen.

Bei den optischen Untersuchungen war es, wie bei den analytischen, nicht möglich, mit den geringen Konzentrationen von färbenden Oxyden und Entfärbungsmitteln auszukommen, mit denen man es in der Praxis zu tun hat; es mußten wesentlich größere Mengen dem Glassatze zugemischt werden.

Ebenso konnte die in der Praxis wichtige Einwirkung der Ofengase auf die Schmelze nicht berücksichtigt werden, denn hier spielt das Verhältnis zwischen Glasoberfläche und Glasvolumen eine entscheidende, im Laboratorium nicht zu verwirklichende Rolle.

Die anschließend zu besprechenden Versuche können also nur die Richtung angeben, in welcher eine Beeinflussung erfolgt, nicht aber voraussagen, welche Wirkung ein bestimmter Zusatz im technischen Maßstabe besitzen wird. Trotz dieser Einschränkung dürften die Schlußfolgerungen aus den Beobachtungen aber doch im großen und ganzen auch für die Praxis in Frage kommenden Konzentrationen und für die dort herrschenden Areitsbedingungen zutreffen.

Sämtliche Messungsergebnisse sind in Zahlentafeln zusammengestellt und in Kurvenbildern graphisch wiedergegeben.

Bei Aufstellung der Tabellen, welche am Schlusse dieses Abschnittes zu finden sind, ist in der ersten Spalte die Wellenlänge λ in $m\mu$, in der zweiten die Schichtdicke d des untersuchten Glasblättchens in mm eingetragen. In der dritten Spalte findet sich unter E_d die Extinktion, die sich aus $\log \alpha_o - \log \alpha$ errechnet, wobei α_o die ungeschwächte und α die geschwächte Lichtintensität (gemessen in Galvanometerausschlägen) bedeutet. Von E_d war der immer konstante, durch Reflexion bedingte Lichtverlust R abzuziehen; dieser war bei früheren Messungen zu 0,05 ermittelt worden; die Werte $E_d - R$ bringt Spalte 4. Um alle Messungen miteinander vergleichen zu können, wurde die bei der Schichtdicke d gemessene Extinktion auf eine Schichtdicke von 10 mm nach der Formel

$$\frac{(E_d - R) \cdot 10}{d}$$

umgerechnet und das Ergebnis in die letzte Spalte eingetragen. Diese Werte wurden für die graphische Darstellung benutzt.

Nähere Einzelheiten über die Messungen können wieder bei H. Pfeilschifter[51] eingesehen werden.

1. Eisen-Arsen-Gläser.

aa) ohne Salpeter.

Als Grundglas dieser und der folgenden Reihen diente, wie schon mitgeteilt, ein Natronkalksilikatglas von der Zusammensetzung

Na_2O	17%
CaO	8%
SiO_2	75%

Diesem Glase wurden additiv, d. h. ohne Verringerung einer vorhandenen Komponente, bei 5 Versuchen folgende Mengen von Eisenoxyd und Arsenik — bezogen auf je 100 g Glas — zugesetzt:

Glas-Nr.	Fe_2O_3	As_2O_3
1	5 g	—
2	5 g	1 g
3	5 g	2 g
4	5 g	4 g
5	5 g	8 g

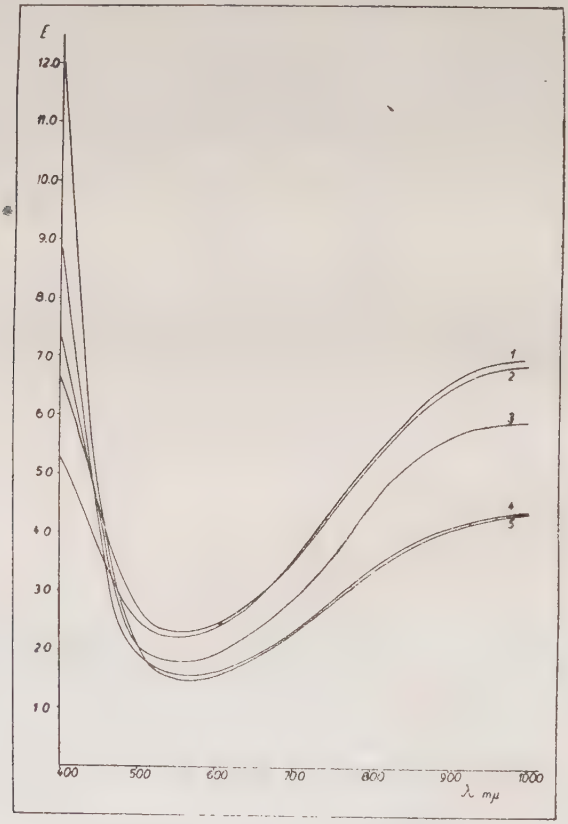
Die Meßergebnisse der ersten Versuchsreihe (Gläser 1—5) sind in den Tabellen 14—18 und in Figur 12 (S. 52) wiedergegeben. Man erkennt, wie sehr durch Steigerung des Arsenikzusatzes die spektrale Absorption verändert wird. Für die Beurteilung entscheidend ist die Verflachung des Maximums im langwelligen Teil des Spektrums; sie entspricht der Verringerung des FeO-Gehaltes als Wirkung des Zusatzes steigender Arsenikmengen.

Im kurzwelligen Teil des Spektrums erhöht sich die Absorption durch Anwachsen des Fe_2O_3-Gehaltes. Da aber in diesem Teil nur eine steil abfallende Absorptionskante zu erkennen ist, ist diese Beobachtung weniger geeignet, um daraus quantitative Schlüsse auf die Zunahme des Eisenoxydes zu ziehen.

Die Absorptionsmessungen zeigen also, daß durch steigende Mengen Arsenik das Eisengleichgewicht nach der Fe_2O_3-Seite hin

51. H. Pfeilschifter, Ein Beitrag zum Farbwechsel der Kobaltsalze. Dissertation, Berlin 1936.

verschoben wird. Arsenik wirkt somit auch allein, ohne Zusatz von Salpeter oder anderen oxydierenden Stoffen, als Oxydationsmittel gegenüber den Oxyden des Eisens.



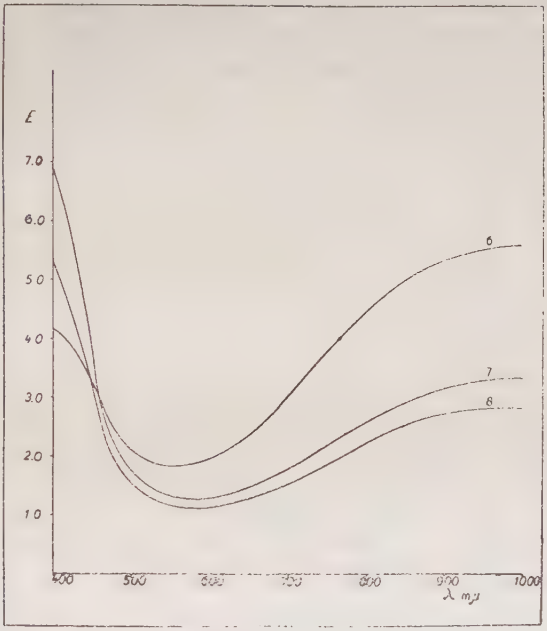
Figur 12: Absorptionsspektren der Eisen-Arsen-Gläser ohne Salpeter.

bb) mit Salpeter.

Obwohl kaum zu erwarten war, daß die Wirkung des Arseniks auf das Verhältnis der Eisenoxyde durch Zusatz von Salpeter entscheidend beeinflußt werden würde, wurden dennoch einige Schmelzen mit Salpeter durchgeführt. Es wurde dasselbe Grundglas wie bei der ersten Versuchsreihe verwandt, nur mit dem Unterschied, daß 1,7% Alkali als Natronsalpeter eingeführt wurden.

Glas-Nr.	Auf 100 g Glas: Fe_2O_3	As_2O_3
6	5 g	—
7	5 g	1 g
8	5 g	4 g

Wie die Kurven in Figur 13 (Tabelle 19—21) zeigen, konnte der Eisenoxydulgehalt des Glases durch den Salpeterzusatz noch weiter herabgedrückt werden.



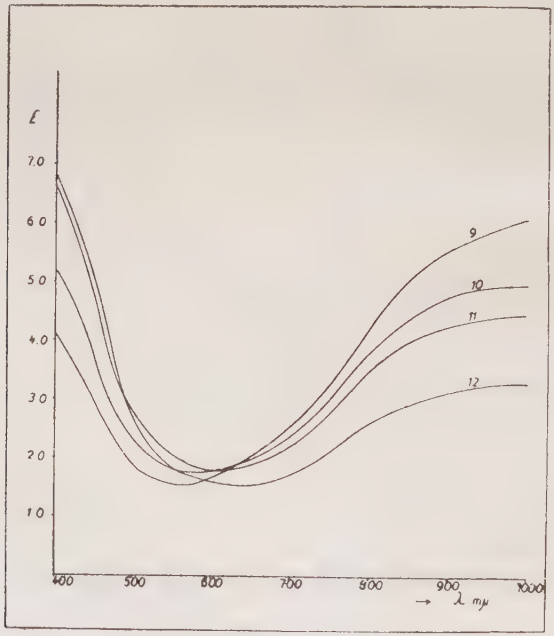
Figur 13: Absorptionsspektren der Eisen-Arsen-Gläser mit Salpeter.

2. Eisen-Cer-Gläser.

In den letzten Jahren wurde das Cerdioxyd in steigendem Maße zur Entfärbung von Glas herangezogen, so daß es angebracht erschien, auch von diesem festzustellen, wie es das Verhältnis der Eisenoxyde verschiebt. Es wurde wieder von demselben Grundglas ausgegangen, wie bei den Eisen-Arsen-Reihen und dem betreffenden Eisenglas steigende Mengen Cerdioxyd zugesetzt.

Glas-Nr.	Auf 100 g Glas: Fe_2O_3	CeO_2
9	5 g	—
10	5 g	2,0 g
11	5 g	4,0 g
12	5 g	6,25 g

Die Versuchsergebnisse (Tabelle 22—25, Figur 14) zeigen, daß das Cerdioxyd gegen Eisenoxydul eine stark oxydierende Wirkung besitzt und den FeO-Gehalt des Glases in derselben Weise herabsetzt, wie die Zugabe von Arsenik in Verbindung mit Salpeter.



Figur 14: Absorptionsspektren der Eisen-Cer-Gläser*.

3. Eisen-Mangan-Gläser.
(Untersuchungen von Turner und Weyl)

Die Wirkung des Mangans auf das Verhältnis der Eisenoxyde im Glas wurde bereits von Turner und Weyl[43] untersucht.

* Die Figur wurde schon veröffentlicht: W. Weyl, 18. Beiheft der Zeitschr. f. angew. Chem., Jg. 1935.

43. W. E. S. Turner und W. Weyl, Journ. Soc. Glass Techn. Bd. 19, Jg. 1935, S. 208, und Sprechsaal Bd. 68, Jg. 1935, S. 114.

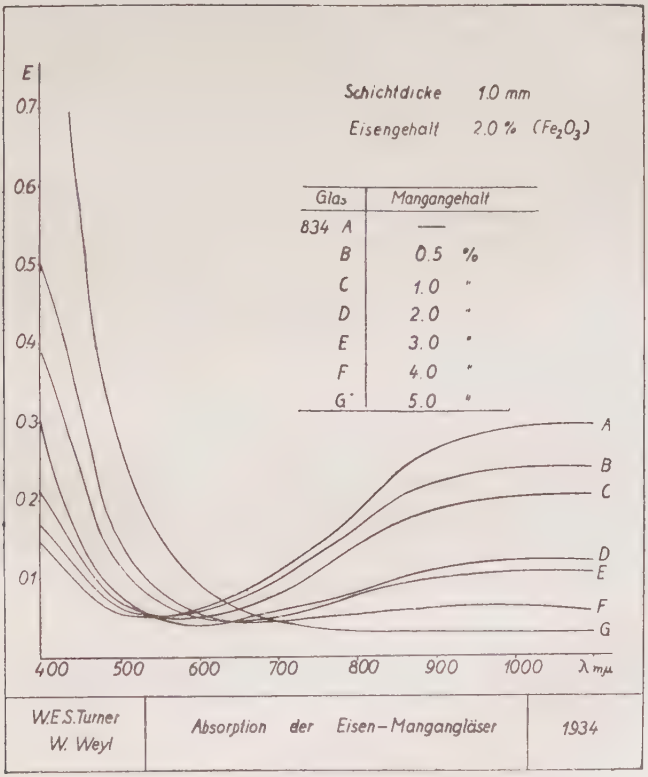
Die Resultate sollen hier noch einmal mitgeteilt werden, damit sie im Zusammenhang mit den vorliegenden Versuchsreihen besprochen werden können.

Als Grundglas diente ein Natronkalksilikat von der Zusammensetzung:

Na_2O	18%
CaO	10%
Fe_2O_3	2%
Al_2O_3	2%
SiO_2	68%

In diesem Grundglas wurden steigende Mengen Na_2O durch MnO ersetzt; das Mangan wurde in Form von Braunstein eingeführt.

Aus den Absorptionskurven der Eisengläser mit steigendem Mangangehalt läßt sich entnehmen (Figur 15), daß Braunstein ein



Figur 15.

stark wirkendes Oxydationsmittel in Bezug auf das Eisenoxydul ist. Es tritt kein Mn_2O_3 im Glas auf, solange noch FeO vorhanden ist. Außerdem ist es gelungen, durch Zugabe von Braunstein ein Glas zu erschmelzen, welches praktisch alles Eisen in Form von Fe_2O_3 enthält. Das Glas 834 G zeigt keine Absorption mehr im nahen Ultrarot.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe erklären die seit langem bekannte Verwendung des Braunsteins (Glasmacherseife!) zur Entfärbung. Sie stehen im Widerspruch zu den Angaben von Fr. Salaquarda[52], welcher glaubt, daß Braunstein das Eisenoxydgleichgewicht im Glase nicht beeinflusse.

4. Mangan-Arsen-Gläser.

Aus der Schmelztechnik der Farbgläser ist bekannt, daß Braunstein, sofern er im Überschuß zur Entfärbung verwandt wurde, dem Glase eine violette Farbtönung erteilt. Weiterhin ist bekannt, daß man durch vorsichtiges Zugeben von Arsenik zu einem solchen Glase diese Überfärbung wieder rückgängig machen kann. Da die violette Färbung des Mangans im Glase auf der Anwesenheit von Mn_2O_3 beruht, so müssen Arsenik bezw. Arsenverbindungen reduzierend auf die dreiwertige Manganstufe wirken. Durch diese Tatsache wurde Salaquarda[53] veranlaßt, dem Arsenik bezw. der Arsensäure überhaupt eine oxydierende Wirkung abzusprechen. Es erschien daher wichtig, die in der Praxis bekannte Wechselwirkung zwischen Mangan- und Arsenverbindungen im Glase hier noch einmal nachzuprüfen.

Zu diesem Zwecke wurde in das Grundglas der ersten und zweiten Versuchsreihe Mangan in Form von Fraunstein unter Zugabe steigender Arsenikmengen eingeführt. Weiterhin wurden zwei Gläser geschmolzen, in welchen das Arsen in Form von As_2O_5 zugegeben wurde. Die Zugabe von Mangan und Arsen zum Gemenge, berechnet auf 100 g Glas, war wie folgt:

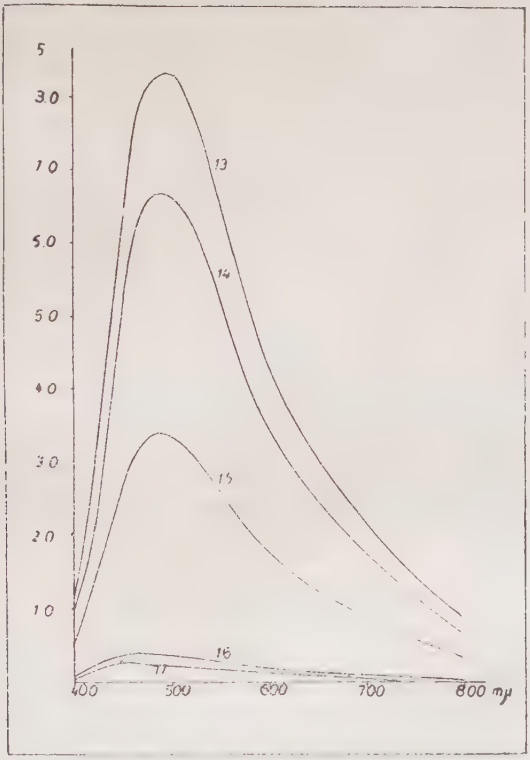
---

52. Fr. Salaquarda, Glastechn. Ber., Bd. 8, Jg. 1930, S. 265.
53. Fr. Salaquarda, Sklarské Rozhledy, Bd. 12, Jg. 1935, S. 92.

Glas-Nr.	MnO_2	Auf 100 g Glas: As_2O_3	As_2O_5
13	2,5 g	—	—
14	2,5 g	0,5 g	—
15	2,5 g	1,0 g	—
16	2,5 g	2,0 g	—
17	2,5 g	4,0 g	—
18	2,5 g	8,0 g	—
19	2,5 g	—	1,15 g (entspr. 1 g As_2O_3)
20	2,5 g	—	4,60 g (entspr. 4 g As_2O_3)

In jedem Falle wurden 1,7% Na_2O, also $^1/_{10}$ des Alkalis, in Form von Natronsalpeter eingeführt.

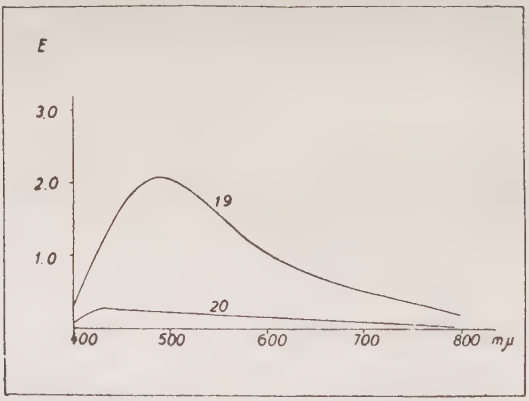
Wie die Absorptionskurven (Tabelle 26—30, Figur 16) zeigen, erfährt das Maximum im Grünen, dessen Höhe proportional dem



Figur 16:
Absorptionsspektren der Mangan-Arsen-Gläser mit Arsen als As_2O_3.

Mn_2O_3-Gehalt ist, durch das Arsenik rasch eine Abnahme. Bei größeren Arsenikzusätzen ist die Reduktion so vollständig, daß kein Mn_2O_3 mehr im Glase vorhanden ist; das gilt insbesondere von Glas 18, an welchem eine Absorptionsmessung nicht vorgenommen werden konnte, weil es — wohl als Folge des sehr hohen Arsengehaltes — trübe war, an dem aber der Augenschein zeigte, daß es noch heller, also noch stärker von Mn_2O_3 befreit war, als Glas 17.

Interessant ist die Tatsache, daß es für die Beeinflussung des Mangano-Mangani-Verhältnisses gleichgültig ist, ob das Arsen in Form von As_2O_3 oder in Form von As_2O_5 eingeführt wird. Die Gläser Nr. 19 und 20 zeigen fast dieselben Absorptionskurven (Tabelle 31 und 32, Figur 17) und also auch dieselbe Farbe wie die ihnen entsprechenden Gläser 15 und 17.



Figur 17:
Absorptionsspektren der Mangan-Arsen-Gläser mit Arsen als As_2O_5.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß Arsenverbindungen, selbst wenn sie in Form von As_2O_5 in das Gemenge eingeführt wurden, dem Manganoxyd gegenüber in der Tat als Reduktionsmittel wirken.

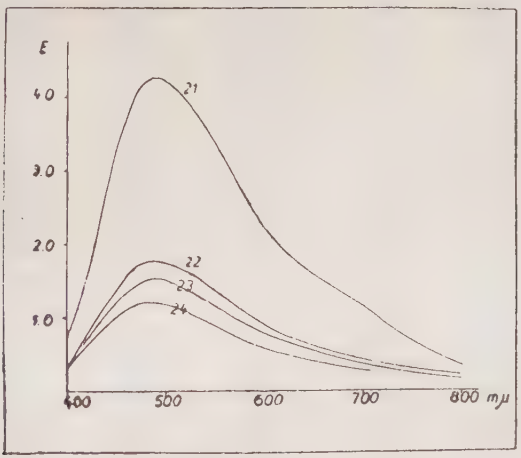
5. Mangan-Cer-Gläser.

Nachdem die vorige Reihe gezeigt hatte, daß Arsenik, welches auf die Eisengläser oxydierend wirkt, sich den Mangangläsern gegenüber als kräftiges Reduktionsmittel verhält, war es interessant zu untersuchen, wie Cerdioxyd, welches ebenfalls als Oxyda-

tionsmittel auf die Eisengläser wirkt, sich gegenüber der Mn_2O_3-Färbung verhält. Die vorliegende Untersuchungsreihe benutzt als Grundglas wieder das Natronkalksilikatglas der anderen Reihen; es enthielt:

	Auf 100 g Glas:	
Glas-Nr.	MnO_2	CeO_2
21	1,12 g	—
22	1,12 g	0,5 g
23	1,12 g	1,0 g
24	1,12 g	2,0 g

Die Absorptionskurven der Figur 18 (Tabelle 33—36) zeigen die gleiche reduzierende Wirkung, wie sie das Arsenik auf die Manganfärbung hervorruft. Wir finden also auch beim Cerdioxyd gegenüber den Manganoxyden das umgekehrte Verhalten, wie gegenüber den Eisenoxyden.



Figur 18: Absorptionsspektren der Mangan-Cer-Gläser*.

* Die Figur wurde schon veröffentlicht: W. Weyl, 18. Beiheft der Zt. f. angewandte Chem., Jg. 1935.

Tabelle 14.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 1.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d–R	E_{10}
400	0,98	0,539	0,489	4,990
12,5		0,474	0,424	4,320
25		0,494	0,444	4,535
37,5		0,494	0,444	4,535
50		0,432	0,382	3,900
62,5		0,373	0,323	3,300
75	1,98	0,578	0,528	2,975
87,5		0,570	0,520	2,625
500		0,545	0,495	2,500
12,5		0,510	0,465	2,350
25		0,405	0,454	2,290
37,5		0,494	0,444	2,240
50		0,488	0,438	2,215
62,5		0,491	0,441	2,230
75		0,486	0,436	2,210
87,5		0,500	0,450	2,275
600		0,516	0,466	2,360
12,5		0,530	0,485	2,450
25		0,558	0,508	2,565
37,5		0,582	0,532	2,680
50		0,611	0,561	2,835
62,5		0,640	0,590	2,980
75		0,685	0,635	3,210
87,5		0,722	0,672	3,400
700	0,98	0,408	0,358	3,595
12,5		0,422	0,372	3,800
25		0,444	0,394	4,020
37,5		0,460	0,410	4,180
50		0,477	0,427	4,355
62,5		0,505	0,455	4,650
75		0,520	0,470	4,800
87,5		0,536	0,486	4,960
800		0,556	0,506	5,160
25		0,602	0,552	5,650
60		0,650	0,600	6,120
900		0,696	0,646	6,600
1000		0,732	0,682	6,980

Tabelle 15.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 2.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d—R	E_{10}
400	0,97	0,662	0,612	6,320
12,5		0,620	0,570	5,880
25		0,604	0,554	5,715
37,5		0,560	0,510	5,260
50		0,482	0,432	4,450
62,5		0,416	0,366	3,775
75		0,376	0,326	3,360
87,5		0,349	0,299	3,080
500	1,99	0,582	0,532	2,770
12,5		0,550	0,500	2,515
25		0,523	0,473	2,375
37,5		0,512	0,462	2,320
50		0,503	0,453	2,275
62,5		0,504	0,454	2,280
75		0,501	0,451	2,265
87,5		0,518	0,468	2,350
600		0,518	0,468	2,350
12,5		0,543	0,493	2,470
25		0,560	0,510	2,560
37,5		0,599	0,549	2,750
50		0,620	0,570	2,860
62,5		0,646	0,596	2,990
75		0,673	0,623	3,140
87,5		0,708	0,658	3,310
700	0,97	0,406	0,356	3,480
12,5		0,422	0,372	3,840
25		0,436	0,386	3,985
37,5		0,452	0,402	4,150
50		0,477	0,427	4,400
62,5		0,506	0,456	4,710
75		0,515	0,465	4,800
87,5		0,526	0,476	4,910
800		0,550	0,500	5,160
25		0,599	0,549	5,640
60		0,644	0,594	6,115
900		0,678	0,628	6,470
1000		0,715	0,665	6,860

Tabelle 16.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 3.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d–R	E_{10}
400	0,96	0,778	0,728	7,590
12,5		0,654	0,604	6,300
25		0,593	0,543	5,670
37,5		0,536	0,486	5,080
50		0,470	0,420	4,375
62,5		0,394	0,344	3,580
75	1,98	0,548	0,498	2,520
87,5		0,500	0,450	2,270
500		0,463	0,413	2,080
12,5		0,440	0,390	1,970
25		0,426	0,376	1,900
37,5		0,410	0,360	1,819
50		0,408	0,358	1,810
62,5		0,404	0,354	1,785
75		0,406	0,356	1,800
87,5		0,417	0,367	1,850
600		0,428	0,378	1,913
12,5		0,450	0,400	2,020
25		0,466	0,416	2,100
37,5		0,480	0,430	2,170
50		0,508	0,458	2,315
62,5		0,535	0,485	2,400
75		0,561	0,511	2,580
87,5		0,587	0,537	2,710
700		0,614	0,564	2,840
12,5		0,644	0,594	3,000
25		0,682	0,632	3,190
37,5		0,698	0,648	3,265
50		0,724	0,674	3,340
62,5		0,772	0,722	3,650
75	0,96	0,452	0,402	4,190
87,5		0,467	0,417	4,350
800		0,480	0,430	4,480
25		0,521	0,471	4,920
60		0,556	0,506	5,260
900		0,592	0,542	5,650
1000		0,617	0,567	5,900

Tabelle 17.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 4.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d—R	E_{10}
400	0,97	0,920	0,870	8,960
12,5		0,735	0,685	7,070
25		0,642	0,592	6,100
37,5		0,558	0,508	5,240
50		0,466	0,416	4,298
62,5		0,377	0,327	3,370
75	1,98	0,522	0,472	2,380
87,5		0,466	0,416	2,105
500		0,434	0,384	1,940
12,5		0,400	0,350	1,765
25		0,383	0,333	1,680
37,5		0,368	0,318	1,608
50		0,358	0,308	1,560
62,5		0,360	0,310	1,565
75		0,362	0,312	1,575
87,5		0,363	0,313	1,580
600		0,364	0,314	1,585
12,5		0,386	0,336	1,695
25		0,383	0,333	1,680
37,5		0,412	0,362	1,825
50		0,425	0,375	1,895
62,5		0,437	0,387	1,954
75		0,476	0,426	2,155
87,5		0,500	0,450	2,300
700		0,515	0,465	2,350
12,5		0,538	0,488	2,465
25		0,562	0,512	2,580
37,5		0,581	0,531	2,680
50		0,606	0,556	2,810
62,5		0,643	0,593	3,000
75		0,654	0,604	3,050
87,5		0,676	0,626	3,160
800		0,704	0,654	3,300
25		0,776	0,726	3,665
60		0,805	0,755	3,820
900		08,59	0,809	4,085
1000		0,903	0,853	4,315

Tabelle 18.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 5.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d—R	E_{10}
400	0,96	1,220	1,170	12,200
12,5		0,977	0,927	9,620
25		0,792	0,742	7,725
37,5		0,636	0,586	6,100
50		0,505	0,455	4,745
62,5		0,400	0,350	3,650
75		0,334	0,284	2,960
87,5		0,301	0,251	2,615
500	1,975	0,430	0,380	2,250
12,5		0,390	0,340	1,720
25		0,367	0,317	1,605
37,5		0,356	0,306	1,550
50		0,350	0,300	1,520
62,5		0,344	0,294	1,490
75		0,346	0,296	1,500
87,5		0,351	0,301	1,525
600		0,357	0,307	1,550
12,5		0,372	0,322	1,630
25		0,384	0,334	1,690
37,5		0,396	0,346	1,753
50		0,420	0,370	1,872
62,5		0,432	0,382	1,938
75		0,456	0,406	2,060
87,5		0,482	0,432	2,180
700		0,502	0,452	2,280
12,5		0,526	0,476	2,415
25		0,546	0,496	2,520
37,5		0,566	0,516	2,610
50		0,588	0,538	2,725
62,5		0,620	0,570	2,880
75		0,646	0,596	3,020
87,5		0,666	0,616	3,120
800		0,692	0,642	3,250
25		0,776	0,726	3,665
60		0,802	0,752	3,815
900		0,856	0,806	4,080
1000		0,900	0,850	4,300

Tabelle 19.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 6.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	$E_d - R$	E_{10}
400	0,96	0,452	0,402	4,190
12,5		0,434	0,384	4,000
25		0,430	0,380	3,955
37,5		0,426	0,376	3,915
50		0,381	0,331	3,455
62,5		0,330	0,280	2,920
75	1,97	0,533	0,483	2,450
87,5		0,498	0,448	2,270
500		0,467	0,417	2,125
12,5		0,442	0,392	1,985
25		0,426	0,376	1,910
37,5		0,416	0,366	1,858
50		0,410	0,360	1,830
62,5		0,410	0,360	1,830
75		0,416	0,366	1,858
87,5		0,422	0,372	1,890
600		0,435	0,385	1,955
12,5		0,452	0,402	2,045
25		0,478	0,428	2,170
37,5		0,492	0,442	2,245
50		0,513	0,463	2,350
62,5		0,538	0,488	2,475
75		0,571	0,521	2,645
87,5		0,601	0,551	2,800
700	0,96	0,352	0,302	3,150
12,5		0,362	0,312	3,250
25		0,380	0,330	3,445
37,5		0,393	0,343	3,575
50		0,412	0,362	3,775
62,5		0,433	0,383	4,000
75		0,454	0,404	4,202
87,5		0,453	0,403	4,205
800		0,478	0,428	4,460
25		0,514	0,464	4,745
60		0,540	0,490	5,110
900		0,571	0,521	5,430
1000		0,590	0,540	5,640

Tabelle 20.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 7.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d—R	E_{10}
400	0,965	0,814	0,764	7,910
12,5		0,666	0,616	6,380
25		0,590	0,540	5,600
37,5		0,502	0,452	4,680
50		0,422	0,372	3,865
62,5		0,328	0,278	2,880
75	1,96	0,496	0,446	2,285
87,5		0,441	0,391	2,000
500		0,401	0,351	1,790
12,5		0,362	0,312	1,590
25		0,340	0,290	1,480
37,5		0,325	0,275	1,405
50		0,312	0,262	1,338
62,5		0,301	0,251	1,280
75		0,301	0,251	1,280
87,5		0,304	0,254	1,295
600		0,303	0,253	1,295
12,5		0,314	0,261	1,330
25		0,318	0,268	1,370
37,5		0,333	0,283	1,445
50		0,340	0,290	1,480
62,5		0,353	0,303	1,543
75		0,372	0,322	1,642
87,5		0,386	0,336	1,718
700		0,405	0,355	1,812
12,5		0,420	0,370	1,890
25		0,440	0,390	1,990
37,5		0,458	0,408	2,085
50		0,476	0,426	2,175
62,5		0,504	0,454	2,320
75		0,528	0,478	2,430
87,5		0,536	0,486	2,480
800		0,557	0,507	2,585
25		0,598	0,548	2,790
60		0,644	0,594	3,030
900		0,674	0,624	3,180
1000		0,708	0,658	3,355

Tabelle 21.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 8.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d—R	E_{10}
400	0,97	0,630	0,580	5,980
12,5		0,520	0,470	4,850
25		0,472	0,422	4,360
37,5		0,428	0,378	3,900
50		0,357	0,307	3,160
62,5		0,291	0,241	2,480
75	1,97	0,434	0,384	1,950
87,5		0,390	0,340	1,721
500		0,352	0,302	1,532
12,5		0,324	0,274	1,385
25		0,312	0,262	1,327
37,5		0,287	0,237	1,200
50		0,280	0,230	1,168
62,5		0,270	0,220	1,118
75		0,268	0,218	1,110
87,5		0,268	0,218	1,110
600		0,271	0,221	1,120
12,5		0,275	0,225	1,140
25		0,282	0,232	1,178
37,5		0,288	0,238	1,215
50		0,300	0,250	1,270
62,5		0,309	0,259	1,318
75		0,326	0,276	1,400
87,5		0,337	0,287	1,458
700		0,352	0,302	1,532
12,5		0,366	0,316	1,600
25		0,377	0,327	1,658
37,5		0,395	0,345	1,750
50		0,412	0,362	1,836
62,5		0,436	0,386	1,960
75		0,452	0,402	2,040
87,5		0,464	0,414	2,100
800		0,484	0,434	2,200
25		0,522	0,472	2,390
60		0,564	0,514	2,615
900		0,590	0,540	2,745
1000		0,606	0,556	2,820

Tabelle 22.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 9.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d–R	E_{10}
400	0,97	0,462	0,412	4,250
6,3		0,434	0,384	3,960
12		0,413	0,363	3,743
25		0,394	0,344	3,550
50		0,334	0,284	2,930
75		0,255	0,205	2,108
500		0,227	0,177	1,847
25		0,208	0,158	1,660
50		0,199	0,149	1,538
75		0,199	0,149	1,538
600		0,208	0,158	1,660
25		0,228	0,178	1,836
50		0,244	0,194	2,001
75		0,267	0,217	2,240
700		0,298	0,248	2,559
25		0,328	0,278	2,868
50		0,359	0,309	3,189
75		0,403	0,353	3,640
800		0,461	0,411	4,250
25		0,506	0,456	4,720
60		0,550	0,500	5,160
900		0,586	0,536	5,540
1000		0,640	0,590	6,080

Tabelle 23.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 10.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d—R	E_{10}
400	2,01	1,268	1,218	6,090
6,3		1,214	1,164	5,820
12,5		1,039	0,989	4,945
25		0,976	0,926	4,630
50		0,806	0,756	3,780
75		0,600	0,550	2,750
500		0,512	0,462	2,310
25		0,444	0,394	1,970
50		0,410	0,360	1,800
75		0,394	0,344	1,720
600		0,397	0,347	1,735
25		0,420	0,370	1,850
50		0,446	0,396	1,980
75		0,482	0,432	2,160
700		0,528	0,478	2,390
25		0,572	0,522	2,610
50		0,652	0,602	3,010
75		0,738	0,688	3,440
800		0,813	0,763	3,815
60		0,948	0,898	4,490
900		0,998	0,948	4,440
1000		1,040	0,990	4,950

Tabelle 24.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 11.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	$E_d - R$	E_{10}
400	1,02	0,927	0,877	8,600
6,3		0,733	0,683	6,700
12,5		0,688	0,638	6,255
25		0,641	0,591	5,794
50		0,536	0,486	4,765
75		0,398	0,348	3,411
500	2,005	0,604	0,554	2,770
25		0,506	0,456	2,280
50		0,454	0,404	2,020
75		0,421	0,371	1,855
600		0,407	0,357	1,785
25		0,416	0,366	1,830
50		0,428	0,378	1,890
75		0,452	0,402	2,010
700		0,488	0,438	2,190
25		0,530	0,480	2,400
50		0,604	0,554	2,770
75		0,681	0,631	3,155
800		0,750	0,700	3,500
60		0,868	0,816	4,080
900		0,884	0,834	4,170
1000		0,946	0,896	4,480

Tabelle 25.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 12.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d—R	E_{10}
400	2,005	0,794	0,744	7,223
6,3		0,728	0,678	6,582
12,5		0,699	0,649	6,300
25		0,654	0,604	5,864
50		0,640	0,590	5,728
75		0,413	0,363	3,524
500		0,588	0,538	2,690
25		0,433	0,383	1,915
50		0,425	0,375	1,875
75		0,382	0,332	1,660
600		0,362	0,312	1,560
25		0,358	0,308	1,540
50		0,360	0,310	1,550
75		0,374	0,324	1,620
700		0,436	0,386	1,930
25		0,420	0,370	1,850
50		0,472	0,422	2,110
75		0,532	0,482	2,410
800		0,574	0,524	2,620
60		0,647	0,594	2,970
900		0,674	0,624	3,120
1000		0,708	0,658	3,290

Tabelle 26.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 13.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d–R	E_{10}
400	1,0	0,155	0,105	1,050
6,3		0,207	0,157	1,570
12,5		0,261	0,211	2,110
25		0,399	0,349	3,490
37,5		0,558	0,508	5,080
50		0,702	0,652	6-520
62,5		0,799	0,749	7,490
75		0,866	0,816	8,160
87,5		0,875	0,825	8,250
500		0,883	0,833	8,330
12,5		0,858	0,808	8,080
25		0,803	0,753	7,530
37,5		0,768	0,718	7,180
50		0,702	0,652	6,520
62,5		0,637	0,587	5,870
75		0,579	0,529	5,290
87,5		0,525	0,475	4,750
600		0,475	0,425	4,250
25		0,407	0,357	3,570
50		0,360	0,310	3,100
75		0,314	0,264	2,640
700		0,268	0,218	2.180
25		0,227	0,177	1,770
50		0,192	0,142	1,420
75		0,162	0,112	1,120
800		0,133	0,083	0,830

Tabelle 27.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 14.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d–R	E_{10}
400	0,97	0,148	0,098	1,010
6,3		0,173	0,123	1,270
12,5		0,220	0,170	1,755
25		0,332	0,282	2,355
37,5		0,450	0,400	4,120
50		0,570	0,520	5,360
62,5		0,640	0,590	6,080
75		0,691	0,641	6,610
87,5		0,697	0,647	6,675
500		0,697	0,647	6,675
12,5		0,672	0,622	6,420
25		0,647	0,597	6,150
37,5		0,602	0,552	5,700
50		0,551	0,501	5,175
62,5		0,508	0,458	4,730
75		0,462	0,412	4,245
87,5		0,416	0,366	3,765
600		0,378	0,328	3,380
25		0,328	0,278	2,870
50		0,289	0,239	2,465
75		0,250	0,200	2,060
700		0,216	0,166	1,718
25		0,185	0,135	1,392
50		0,162	0,112	1,158
75		0,140	0,090	0,928
800		0,114	0,064	0,660

Tabelle 28.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 15.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d—R	E_{10}
400	2,22	0,163	0,113	0,509
6,3		0,214	0,164	0,738
12,5		0,271	0,221	0,994
25		0,394	0,344	1,548
37,5		0,520	0,470	2,115
50		0,650	0,600	2,700
62,5		0,730	0,680	3,060
75		0,792	0,742	3,340
87,5		0,800	0,750	3,375
500		0,791	0,741	3,340
12,5		0,772	0,722	3,250
25		0,726	0,676	3,040
37,5		0,689	0,639	2,875
50		0,632	0,582	2,620
62,5		0,573	0,523	2,355
75		0,524	0,474	2,130
87,5		0,470	0,420	1,890
600		0,432	0,382	1,720
25		0,371	0,321	1,442
50		0,322	0,272	1,224
75		0,282	0,232	1,040
700		0,243	0,193	0,868
25		0,207	0,157	0,708
50		0,178	0,128	0,576
75		0,150	0,100	0,450
800		0,120	0,070	0,315

Tabelle 29.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 16.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d—R	E_{10}
400	19,98	0,206	0,156	0,078
6,3		0,262	02,12	0,106
12,5		0,422	0,372	0,186
25		0,581	0,531	0,267
37,5		0,732	0,682	0,342
50		0,750	0,700	0,351
62,5		0,789	0,739	0,370
75		0,797	0,747	0,374
87,5		0,778	0,728	0,364
500		0,761	0,711	0,355
12,5		0,726	0,676	0,338
25		0,682	0,632	0,316
37,5		0,646	0,596	0,298
50		0,589	0,539	0,269
62,5		0,540	0,490	0,245
75		0,498	0,448	0,224
87,5		0,456	0,406	0,203
600		0,422	0,372	0,186
25		0,377	0,327	0,163
50		0,331	0,281	0,140
75		0,272	0,222	0,111
700		0,220	0,170	0,085
25		0,187	0,137	0,068
50		0,166	0,116	0,058
75		0,150	0,100	0,050
800		0,129	0,079	0,039

Tabelle 30.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 17.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d–R	E_{10}
400	19,97	0,178	0,128	0,064
6,3		0,219	0,169	0,085
12,5		0,359	0,309	0,155
25		0,572	0,522	0,262
37,5		0,564	0,514	0,257
50		0,526	0,476	0,238
62,5		0,524	0,474	0,237
75		0,510	0,460	0,230
87,5		0,496	0,446	0,224
500		0,474	0,424	0,212
12,5		0,456	0,406	0,203
25		0,432	0,382	0,191
37,5		0,404	0,354	0,178
50		0,372	0,322	0,161
62,5		0,340	0,290	0,146
75		0,320	0,270	0,136
87,5		0,299	0,249	0,125
600		0,284	0,234	0,118
25		0,254	0,204	0,102
50		0,228	0,178	0,089
75		0,174	0,124	0,062
700		0,141	0,091	0,046
25		0,120	0,070	0,035
50		0,113	0,063	0,032
75		0,103	0,053	0,026
800		0,098	0,048	0,024

Tabelle 31.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 19.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d—R	E_{10}
400	3,03	0,141	0,091	0,300
6,3		0,179	0,129	0,426
12,5		0,238	0,188	0,622
25		0,358	0,308	1,018
37,5		0,460	0,410	1,358
50		0,555	0,505	1,664
62,5		0,624	0,574	1,890
75		0,668	0,618	2,035
87,5		0,676	0,626	2,065
500		0,676	0,626	2,065
12,5		0,654	0,604	1,995
25		0,618	0,568	1,876
37,5		0,572	0,522	1,720
50		0,532	0,482	1,590
62,5		0,482	0,432	1,425
75		0,438	0,388	1,280
87,5		0,400	0,350	1,156
600		0,366	0,316	1,045
25		0,317	0,267	0,880
50		0,279	0,219	0,725
75		0,244	0,194	0,640
700		0,210	0,160	0,528
25		0,180	0,130	0,430
50		0,154	0,104	0,343
75		0,130	0,080	0,264
800		0,104	0,054	0,178

Tabelle 32.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 20.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d–R	E_{10}
400	19,96	0,214	0,164	0,082
6,3		0,264	0,214	0,108
12,5		0,412	0,362	0,182
25		0,605	0,555	0,278
37,5		0,600	0,550	0,275
50		0,580	0,530	0,266
62,5		0,582	0,532	0,267
75		0,572	0,522	0,262
87,5		0,550	0,500	0,251
500		0,535	0,485	0,243
12,5		0,511	0,461	0,232
25		0,480	0,430	0,216
37,5		0,452	0,402	0,202
50		0,422	0,372	0,187
62,5		0,389	0,339	0,170
75		0,362	0,312	0,157
87,5		0,340	0,290	0,146
600		0,320	0,270	0,136
25		0,291	0,241	0,121
50		0,262	0,212	0,106
75		0,212	0,162	0,083
700		0,168	0,118	0,059
25		0,145	0,095	0,048
50		0,130	0,080	0,042
75		0,126	0,076	0,038
800		0,118	0,068	0,034

Tabelle 33.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 21.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d–R	E_{10}
400	2,005	0,197	0,147	0,735
12,5		0,299	0,249	1,245
25		0,418	0,368	1,840
37,5		0,565	0,515	2,575
50		0,712	0,662	3,310
62,5		0,816	0,766	3,830
75		0,884	0,834	4,170
81,3		0,892	0,842	4,210
87,5		0,897	0,847	4,235
93,8		0,903	0,853	4,265
500		0,900	0,850	4,250
12,5		0,869	0,819	4,095
25		0,834	0,784	3,920
37,5		0,778	0,728	3,640
50		0,724	0,674	3,370
62,5		0,657	0,607	3,035
75		0,593	0,543	2,715
600		0,489	0,439	2,195
25		0,420	0,370	1,850
50		0,365	0,315	1,575
75		0,323	0,273	1,365
700		0,279	0,229	1,145
25		0,233	0,183	0,915
50		0,188	0,138	0,690
75		0,148	0,098	0,490
800		0,118	0,068	0,340

Tabelle 34.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 22.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d–R	E_{10}
400	5,015	0,227	0,177	0,354
12,5		0,342	0,292	0,584
25		0,460	0,410	0,820
37,5		0,604	0,554	1,118
50		0,735	0,685	1,370
62,5		0,849	0,799	1,598
75		0,909	0,859	1,718
81,3		0,921	0,871	1,742
87,5		0,932	0,882	1,764
93,8		0,921	0,871	1,742
500		0,914	0,864	1,728
12,5		0,890	0,840	1,680
25		0,832	0,782	1,564
37,5		0,778	0,728	1,456
50		0,716	0,666	1,332
62,5		0,643	0,593	1,186
75		0,581	0,531	1,062
600		0,465	0,415	0,830
25		0,398	0,348	0,696
50		0,354	0,304	0,608
75		0,304	0,254	0,508
700		0,264	0,214	0,428
25		0,222	0,172	0,344
50		0,171	0,121	0,242
75		0,136	0,086	0,172
800		0,108	0,058	0,116

Tabelle 35.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 23.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d–R	E_{10}
400	5,025	0,234	0,184	0,368
12,5		0,334	0,284	0,568
25		0,432	0,382	0,764
37,5		0,550	0,500	1,000
50		0,703	0,653	1,306
62,5		0,748	0,698	1,396
75		0,790	0,740	1,480
81,3		0,798	0,748	1,496
87,5		0,808	0,758	1,516
93,8		0,804	0,754	1,508
500		0,797	0,747	1,494
12,5		0,772	0,722	1,444
25		0,736	0,686	1,372
37,5		0,684	0,634	1,268
50		0,624	0,574	1,148
62,5		0,566	0,516	1,032
75		0,512	0,462	0,924
600		0,421	0,371	0,742
25		0,360	0,310	0,620
50		0,317	0,267	0,534
75		0,277	0,227	0,454
700		0,240	0,190	0,380
25		0,201	0,151	0,302
50		0,159	0,109	0,218
75		0,134	0,084	0,168
800		0,100	0,050	0,100

Tabelle 36.

Absorptionsmessungen an Glas Nr. 24.

Wellenlänge mμ	d mm	E_d	E_d–R	E_{10}
400	5,02	0,258	0,208	0,416
12,5		0,324	0,274	0,548
25		0,400	0,350	0,700
37,5		0,477	0,427	0,854
50		0,552	0,502	1,004
62,5		0,617	0,567	1,134
75		0,647	0,597	1,194
81,3		0,647	0,597	1,194
87,5		0,651	0,601	1,202
93,8		0,642	0,592	1,184
500		0,635	0,585	1,170
12,5		0,611	0,561	1,122
25		0,574	0,524	1,048
37,5		0,530	0,480	0,960
50		0,488	0,438	0,876
62,5		0,441	0,391	0,782
75		0,400	0,350	0,700
600		0,326	0,276	0,552
25		0,281	0,231	0,462
50		0,247	0,197	0,394
75		0,217	0,167	0,334
700		0,188	0,138	0,276
25		0,158	0,108	0,216
50		0,147	0,097	0,194
75		0,104	0,054	0,108
800		0,086	0,036	0,072

V. Nachweis des Auftretens einer Glasschmelze durch Fluoreszenz.

a) Methode.

Die in den vorigen Abschnitten besprochenen Untersuchungen befassen sich mit chemischen Reaktionen, die sich beim Einschmelzen eines Glasgemenges zwischen den einzelnen Bestandteilen abspielen. Hierbei handelt es sich — wie mehrfach betont wurde — niemals um die Einstellung irgendwelcher Gleichgewichte; ganz im Gegenteil, der Ablauf der Vorgänge ist in den untersuchten Temperaturgebieten durch die besonderen Eigenschaften silikatischer Glasschmelzen, insbesondere durch ihre hohe Viskosität, bedingt, welche die Erreichung von Gleichgewichten erschwert und meist sogar unmöglich macht.

Die besondere Bedeutung des ersten Auftretens einer silikatischen Glasschmelze zeigt sich indes gerade beim technischen Prozeß auch noch nach anderen Richtungen. Die hochviskose Silikatschmelze, die sich, von außen nach innen fortschreitend, im Gemenge bildet, wirkt verbindend auf die einzelnen Gemengekörner und ihre Zähflüssigkeit verhindert das schnelle Entweichen der aus dem Gemenge sich bildenden Gase, so daß nach Beginn der Silikatbildung die Bestandteile des Gemenges nicht mehr ausschließlich mit den Ofengasen, sondern mindestens ebensosehr mit den in den zähen Schmelzfluß eingeschlossenen Gasen aus der Zersetzung der Rohstoffe in Berührung und Wechselwirkung stehen.

Schließlich erweist sich das erste Auftreten einer Silikatschmelzung auch in mechanischer Hinsicht als wichtig, denn erst mit dem Vorhandensein einer Silikatschmelze können die Gase, die ihnen obliegenden Aufgaben des Mischens und Homogenisierens der Masse erfüllen.

Hieraus ergibt sich, daß es gerade auf die Bildung der Silikatschmelze ankommt, und daß die aus ihrer Entstehung erwachsenden Reaktionsbedingungen noch keineswegs mit dem Auftreten einer polyeutektischen Salzschmelze gegeben sind; eine solche birgt vielmehr gewisse Gefahren in sich, da gerade im technischen Betriebe leicht eine Entmischung des Gemenges eintreten kann, wenn eine leicht flüssige Salzschmelze aus dem Gemengehaufen abfließt.

Das schließt natürlich nicht aus, daß es auch von Wichtigkeit ist, zu erkennen, wann die zunächst zwischen den festen Phasen sich abspielenden Reaktionen bei fortschreitender Erhitzung durch

die Bildung einer Salzschmelze abgelöst werden. Hierfür gibt es verschiedene Möglichkeiten. So wurde von H. F. Krause und W. Weyl[15] das mit der beginnenden Schmelzbildung einhergehende rasche Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit benutzt, um festzustellen, welchen Anteil die Reaktionen im festen Zustande an der Umsetzung zwischen den Karbonaten und der Kieselsäure nehmen. Auch die Beobachtungen an Formkörpern, die von H. Jebsen-Marwedel[23] verwandt wurden, um an deren Zusammensinken die beginnende Schmelzbildung zu erkennen, ist für diesen Zweck geeignet, vermag aber über die erste Entstehung der silikatischen Glasschmelze nichts auszusagen. Wie wenig beide Vorgänge miteinander verknüpft zu sein brauchen, zeigt eine Arbeit von B. Bogitch[54], welcher fand, daß Natriumsulfat bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln erst weit oberhalb seines Schmelzpunktes mit Sand reagiert.

Die Aufgabe, den Beginn der Glasbildung zu erkennen, wurde in folgender Weise gelöst: Dem Gemenge wurde als Indikator 1% Uranoxyd in Form von Natriumuranat zugesetzt. Das Natriumuranat hat die Eigenschaft, sich in Silikatschmelzen leicht zu lösen, und es erteilt nach dem Abkühlen den entstandenen Gläsern eine deutliche, auch noch in großer Verdünnung wahrnehmbare, Fluoreszenz. Diese Fluoreszenz ist charakteristisch für das Vorhandensein einer Glasphase. Aus den zu untersuchenden Gemengen wurden Pastillen gepreßt, diese mit bestimmter Erhitzungsgeschwindigkeit auf verschiedene Temperaturen gebracht und abgekühlt. Hat eine solche Gemengepastille unter Silikatbildung reagiert, so enthält sie nach dem Abkühlen ein uranhaltiges Grundglas, welches die einzelnen noch unzersetzten Gemengebestandteile zusammenfrittet. Unter der Analysenquarzlampe zeigt sie dann eine deutliche grüne Fluoreszenz.

b) Untersuchungsreihen.

Es wurden vier verschiedene Gemenge untersucht, um die Einwirkung bestimmter Zusätze von Borsäure und Natriumphosphat

15. H. F. Krause und W. Weyl, Z. f. anorg. allg. Chem., Bd. 163, Jg. 1927, S. 355.

23. H. Jebsen-Marwedel, Glastechn. Ber., Bd. 10, Jg. 1932, S. 257.

54. B. Bogitch, Compt. Rend., Bd. 190, Jg. 1930, S. 794.

auf die beginnende Glasbildung zu erkennen. Die Gemengebestandteile wurden nach vorheriger Trocknung zu folgenden Mischungen vereinigt:

Gemenge I: $Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6\,SiO_2 + 1\%\ UO_3$*
Gemenge II: $Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6\,SiO_2 + 1\%\ UO_3$* + 0,01 Mol B_2O_3
Gemenge III: $Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6\,SiO_2 + 1\%\ UO_3$* + 0,1 Mol B_2O_3
Gemenge IV: $Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6\,SiO_2 + 1\%\ UO_3$* + 0,1 Mol Na_2HPO_4
* als Natriumuranat.

Die zu Pastillen geformten Gemenge wurden auf steigende Temperaturen erhitzt; nach dem Erkalten wurde der Kohlensäureverlust analytisch ermittelt und die Pastillen unter der Quarzlampe auf Fluoreszenz geprüft. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 37 zusammengestellt.

Tabelle 37.
Fluoreszenzerscheinungen an Glasgemengen mit Zusatz von UO_3.

Temperatur °C	Gemenge I CO_2-Verlust	Gemenge I Fluoreszenz	Gemenge II CO_2-Verlust	Gemenge II Fluoreszenz	Gemenge III CO_2-Verlust	Gemenge III Fluoreszenz	Gemenge IV CO_2-Verlust	Gemenge IV Fluoreszenz
600	3,4 %	—	12,3 %	—	37,0 %	sehr schwach	13,3 %	—
650					49,8 %	schwach	19,6 %	—
700	13,9 %	—	16,3 %	—	63,1 %	mittel	25,5 %	—
725					72,6 %	mittel		
750	22,6 %	—					39,0 %	—
760					87,3 %	stark		
780			36,3 %	sehr schwach				
790					94,1 %	stark	56,1 %	—
800	44,7 %	—	45,3 %	schwach	96,4 %	sehr stark		
820							67,8 %	—
835			66,0 %	schwach				
850	75,7 %	—	80,5 %	mittel			87,6 %	schwach
875	92,2 %	schwach					92,5 %	mittel
880			91,8 %	mittel				
900	98,3 %	mittel	96,7 %	stark			96,9 %	sehr stark
925	99,4 %	stark	100,0 %	sehr stark				

Die Tabelle zeigt, daß die Glasbildung durch den Zusatz von Natriumphosphat nur wenig gefördert wird, daß dagegen schon 0,01 Mol Borsäure eine sehr merkbare und 0,1 Mol Borsäure eine starke Wirkung ausüben. Der erste Beginn der Glasbildung ist daran zu erkennen, daß die Pastille unter der Quarzlampe einzelne fluoreszierende Punkte zeigt; diese verbreitern sich bei zunehmender Glasbildung zu größeren Flecken, bis schließlich bei weit vorgeschrittener Glasbildung die Pastille als Ganzes gleichmäßig fluoresziert.

E. Diskussion der Versuchsergebnisse.

a) Hinsichtlich der Läuterung.

Eine Würdigung der vorliegenden Versuchsergebnisse in ihrer Bedeutung für die Läuterung des Glases muß von der Erkenntnis ausgehen, daß eine läuternde Wirkung nur dann zu erwarten ist, wenn es gelingt, die Sauerstoffentwicklung bis zu höheren Temperaturen zurückzuhalten und sie bei 1200—1400° wirksam werden zu lassen.

So zeigen die Versuche mit Kaliumnitrat im Gemenge, daß dieses allein keinerlei Wirkung für die Läuterung besitzt. Die Zersetzung des Salpeters und des daraus entstehenden Nitrits hat schon ihr Ende gefunden, bevor die Glasbildung einsetzt. Mögen sich auch die Verhältnisse in der Praxis etwas verschieben, so ist es jedenfalls unmöglich, vom Salpeter allein eine Wirkung auf den Ablauf der Läuterung zu erwarten.

Auch in Verbindung mit Bleidioxyd oder Mennige bleibt der Salpeter ohne Wirkung auf die Läuterung, wie das schon von Gehlhoff, Kalsing und Thomas[24] beobachtet wurde. Wenn man trotzdem einem Kalibleiglasgemenge Salpeter zufügt, so wohl zu dem Zwecke, eine vorzeitige Reduktion der Mennige durch die Ofengase zu metallischem Blei zu verhindern und vor allem, um organische Verunreinigungen zu verbrennen.

Dagegen haben wir im Arsenik das typische Beispiel eines Läuterungsmittels, bei dem die zur Läuterung führende Gasentwicklung erst im Gebiet der hohen Temperaturen eintritt.

---

24. G. Gehlhoff, H. Kalsing und M. Thomas, Glastechn. Ber., Bd. 8, Jg. 1930, S. 1.

In einem Glasgemenge, das stets Karbonate der Alkalien und Erdalkalien enthält, sind alle Voraussetzungen dafür gegeben, daß sich das Arsenik oder, besser gesagt, das sich bildende Arsenit vor Eintritt der Glasbildung in die beiden extremen Stufen Arsensäure und metallisches Arsen aufspaltet (disproportioniert). So wurde bereits von Reissaus[55] gezeigt, daß Arsenik in Gegenwart von Natriumkarbonat in As_2O_5 übergeht unter gleichzeitiger Bildung von Arsendämpfen, deren Entwicklung aus einem Glasgemenge von Salaquarda[56] beobachtet wurde.

Ist im Gemenge neben Arsenik auch Salpeter zugegen oder hat, wie bei den Versuchen der vorliegenden Arbeit, der Luftsauerstoff freien Zutritt zu dem erhitzten Gemenge, so bleibt die Entwicklung von Arsendämpfen aus; das durch Disproportionierung gebildete Arsen wird zu Arsenik zurückoxydiert, das dann seinerseits wieder der Disproportionierung unterliegt, bis schließlich alles Arsenik in Arsensäure übergegangen ist. Tatsächlich haben die Versuche der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß bei Eintritt der Glasbildung der größte Teil des eingeführten Arseniks in Form von Arseniat im Glase vorhanden war.

Wird bei fortschreitender Erhitzung die Temperatur der Glasbildung überschritten, so nimmt, wie bereits aus den Arbeiten von Turner[32] hervorgeht, der Gehalt der Schmelze an As_2O_5 langsam aber stetig ab, woraus zu schließen ist, daß etwa oberhalb 1200° die in der Schmelze enthaltenen Arseniate unter Sauerstoffabgabe in Arsenite übergehen. Diesem Vorgange entspricht die Zunahme des Gehaltes an As_2O_3, die sich in den Analysenwerten Turner's mit zunehmender Schmelzdauer zeigt.

Aber diese Zunahme ist gering, denn die durch den Zerfall der Arseniate gebildeten Arsenite werden durch die Kieselsäure der

---

55. G. Reissaus, Z. f. angew. Chem., Bd. 44, Jg. 1931, S. 959.

56. Fr. Salaquarda, Sprechsaal, Bd. 65, Jg. 1932, S. 492 und 514.

32. E. M. Firth, F. W. Hodkin, M. Parkin und W. E. S. Turner, Journ. Soc. Glass Techn., Bd. 10, Jg. 1926, S. 2.

S. English, E. M. Firth, W. E. S. Turner, Journ. Soc. Glass Techn., Bd. 11, Jg. 1927, S. 65.

E. M. Firth, F. W. Hodkin, W. E. S. Turner, Journ. Soc. Glass Techn., Bd. 11, Jg. 1927, S. 190.

E. M. Firth, F. W. Hodkin, W. E. S. Turner und F. Winks, Journ. Soc. Glass Techn., Bd. 11, Jg. 1927, S. 205.

sauren Glasmasse zersetzt, wobei das im Vergleich zum Arsenpentoxyd schwach saure Arsentrioxyd in Freiheit gesetzt wird. Da nun — wie sich aus den Messungen von Stelzner und Niederschulte[57] extrapolieren läßt — der Dampfdruck des Arsentrioxydes bereits bei 400 ° den Atmosphärendruck erreicht, so ist zu erwarten, daß das bei der Zersetzung der Arseniate frei werdende Arsentrioxyd aus der Schmelze verdampft, so daß letzten Endes der thermische Zerfall der Arseniate zu einer Gasentwicklung sowohl von Sauerstoff, als auch von Arsenikdampf führt. So gesehen, ist also die alte Anschauung, daß das Arsenik im Gemenge durch seine Verdampfung die Läuterung begünstigt, nicht völlig zu verwerfen, wenn auch die stark homogenisierende und mechanisch mischende Wirkung fehlt, welche die heftige Gasentwicklung beim Bülwern mit Stückarsenik bewirkt.

Die durch den Zerfall der Arseniate in Freiheit gesetzten Gase, Sauerstoff und Arsenikdampf, werden nun nicht nur einfach aus der Glasmasse entweichen — was besonders an der Oberfläche des Glashafens zu einer raschen Verarmung an As_2O_3 führen wird — sondern sie werden auch in jede einzelne Gispe übertreten und so auch auf diese Weise zur Entgasung der Schmelze durch Verminderung des CO_2-Druckes beitragen. Daß tatsächlich der As_2O_3-Partialdruck in einer Gispe ganz erheblich werden kann, läßt sich schon daraus entnehmen, daß Frink[29] in einer Glasblase Kriställchen von As_2O_3 chemisch und mikroskopisch nachweisen konnte.

Somit ergibt sich, daß die läuternde Wirkung des Arseniks darauf beruht, daß es in Gegenwart von Salpeter oder anderen Sauerstoff abgebenden Substanzen während des Einschmelzvorganges vollständig in As_2O_5 übergeht, und daß dieses während der Läuterperiode langsam zerfällt. Der freiwerdende Sauerstoff und das verdampfende Arsenik vermindern den Partialdruck der Kohlensäure in jeder Gasblase und erhöhen damit die saugende Wirkung der Gispe auf die in der Glasmasse gelöste Kohlensäure. Durch die mehrfache Gasaufnahme erhalten die Gispen den nötigen Auftrieb, um aus der Glasmasse zu entweichen.

---

57. Stelzner und Niederschulte, Dralle Keppeler, „Die Glasfabrikation", I, S. 182.

29. Frink, Trans. Amer. Cer. Soc., Bd. 17, Jg. 1915, S. 298.

Diese Erklärung steht in Übereinstimmung sowohl mit den eigenen tensimetrischen und analytischen Untersuchungen als auch mit den alten Beobachtungen von Lefèvre[50] über den Zerfall der Arseniate der Alkali- und Erdalkalimetalle. Ebenso bestätigen die vorliegenden Ergebnisse die Vorstellungen, welche Turner und seine Mitarbeiter auf Grund ihrer analytischen Untersuchungen an Glasschmelzen im technischen Maßstabe entwickelt haben.

Für die Erklärung der Läuterung konnte die Darstellung des Läutervorganges von Gehlhoff und Mitarbeitern verwendet werden; in einem gewissen Gegensatz zu ihr stehen nur die Angaben von Salaquarda[53], welcher es für ausgeschlossen hält, daß Arsenverbindungen während der Läuterungsperiode Sauerstoff abspalten. Für die Beurteilung der Salaquarda'schen Angaben ist aber zu berücksichtigen, daß seine Beobachtungen an stark basischen Schmelzen gemacht wurden, weswegen eine Übertragung auf technische Gläser nicht angängig ist. Hierauf wurde auch bereits von Jebsen-Marwedel[58] hingewiesen.

Schließlich besteht auch die Möglichkeit, daß vorhandene Sauerstoffblasen während der Abkühlung des Glases wieder resorbiert werden oder zum mindesten durch Aufnahme eines Teiles der Gase eine Verkleinerung erfahren. Ob derartige Vorgänge sich in der Praxis tatsächlich abspielen, kann nicht durch analytische Untersuchungen entschieden werden, weil auch in einem gispigen Glase die Menge des vorhandenen Sauerstoffes verschwindend kein ist, so daß selbst eine völlige Resorption des Sauerstoffs durch vorhandenes As_2O_3 sich einer analytischen Feststellung durch nachweisbare Erhöhung des As_2O_5-Gehaltes entziehen würde. Die tensimetrischen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit, bei denen arsenreiche Glasschmelzen bei etwa 500° eine gut nachweisbare Sauerstoffaufnahme durch das Glas erkennen ließen, zeigen jedoch, daß Sauerstoffgispen bei langsamer Abkühlung im Glase in der Tat resorbiert werden können. Praktisch wird jedoch der Anteil dieses Vorganges an der Verkleinerung der Gasblasen nur sehr gering sein, weil infolge der langsamen Diffusion keine erhebliche Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten ist.

---

50. Lefèvre, Ann. Chim. Physique, Bd. 27, Jg. 1892, S. 1—16.
53. Fr. Salaquarda, Sklarské Rozhledy XII, Jg. 1935, S. 92.
58. H. Jebsen-Marwedel, Sprechsaal, Bd. 65, Jg. 1932, S. 609.

b) Hinsichtlich der Entfärbung.

Um die Bedeutung der Sauerstoffspender für die Glasentfärbung zu erkennen, muß man von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehen, als bei ihrer Betrachtung als Läuterungsmittel.

Hatten wir gesehen, daß die läuternde Wirkung vor allem auf die Verminderung des Partialdruckes der Kohlensäure in den Gispen zurückzuführen ist, so ist es klar, daß es hierzu nicht gerade der Entwicklung von Sauerstoff bedarf, daß auch jedes andere neutrale Gas, wie Stickstoff, Schwefeldioxyd oder Wasserstoff, die gleiche Wirkung haben müßte. Trotzdem wäre es unmöglich, die Sauerstoffentwicklung durch die Entwicklung eines dieser Gase zu ersetzen, weil in der Glasschmelze ein bestimmter Sauerstoffdruck herrschen muß, durch den das Verhältnis der Farboxyde zueinander geregelt wird. Die Läuterung etwa eines eisenhaltigen Glases durch Stickstoff, Schwefeldioxyd oder gar Wasserstoff hätte unbedingt zur Folge, daß das Fe_2O_3 durch Entzug seines Sauerstoffes in FeO übergeführt würde. Neben seiner Läuterwirkung hat hier also das Arsenik — wie auch jeder andere Sauerstoffspender — die wichtige Aufgabe zu erfüllen, das FeO-Fe_2O_3-Verhältnis so zu gestalten, daß eine leichte Entfärbung möglich wird. Welche Eigenschaften das Arsenik zur Erfüllung dieser Aufgabe befähigen, ist in der Glasliteratur indessen noch recht umstritten.

H. Jebsen-Marwedel und A. Becker[41], deren Beobachtungen auch in der vorliegenden Untersuchung vielfach bestätigt wurden, glauben, daß das Arsenik als solches das eigentliche Oxydationsmittel ist, indem es als mittlere Oxydationsstufe stärker wirkt, als die höhere des Pentoxydes. Diese Beobachtung ist in der Chemie allgemein zu machen, denn wir wissen z. B., daß Aldehyd stärker reduziert, als seine Reduktionsstufe, der Alkohol, und daß das Hypochlorit ein stärkeres Oxydationsmittel ist, als seine höheren Oxydationsstufen Chlorat oder Perchlorat.

Auch W. Bloch und D. E. Sharp[59] sind auf Grund ihrer praktischen Beobachtungen davon überzeugt, daß Arsenik gegenüber der Eisenfärbung und der Selenfärbung als Oxydationsmittel

---

41. H. Jebsen-Marwedel und A. Becker, Sprechsaal, Bd. 63, Jg. 1930, S. 874.

59. W. Bloch und D. E. Sharp, Glass Ind., Bd. 11, Jg. 1930, S. 153.

wirkt. Sie erwarten daher auch — von ihrem Standpunkte aus mit Recht — eine vertiefende Wirkung des Arsens auf die Manganfärbung.

Hier aber beginnt der Widerspruch. Wie F. Salaquarda[53] für die Mangangläser und W. Weyl und E. Thümen[34] für die Chromatstufe in Chromgläsern nachgewiesen haben, wirkt das Arsenik auf diese Farboxyde nicht oxydierend, sondern reduzierend, so daß z. B. mit steigendem Arsenikzusatz die Manganfärbung geschwächt und bei größeren Arsenikzusätzen aufgehoben wird. Salaquarda schließt hieraus, daß dem Arsenik auch gegenüber dem Eisenoxydul die oxydierende Wirkung abzusprechen sei.

Damit stehen wir vor der Aufgabe, diese Widersprüche zu klären und ein einheitliches Bild von der Beeinflussung verschiedener Oxydationsstufen durch das zugesetzte Arsenik zu entwerfen.

Wir gehen hierbei von der schon mehrfach betonten Tatsache aus, daß manche Oxydationsstufen von Farboxyden im Glase nur instabil auftreten. Bei Besprechung der Eisenfärbung wurde bereits betont, daß wiederholtes Umschmelzen schließlich zu einer Anreicherung an FeO führt, und daß daher ein Glas, welches nur aus Scherben geschmolzen wird, dunkler ausfällt, als ein solches aus frischem Gemenge. Ebenso verhält es sich mit der Manganifärbung und der Chromatfärbung. Im Glase sind Fe_2O_3, CrO_3 und Mn_2O_3 — zumal in Berührung mit der Ofenatmosphäre — nicht beständig, sie gehen mit zunehmender Schmelzdauer in die niedere Oxydationsstufe über. Ähnlich liegen die Dinge beim As_2O_5.

Man kann nun annehmen, daß der Sauerstoffdruck und damit die oxydierende Wirkung eines jeden dieser Oxyde umso größer ist, je instabiler das Oxyd unter den gegebenen Bedingungen, d. h. in einem bestimmten Grundglase und in einem bestimmten Temperaturgebiete ist. Es ergibt sich damit eine Stufenfolge der Oxyde nach ihrer Instabilität, welche zugleich die Reihenfolge ausdrückt, nach der immer der Zerfall eines Oxydes im Stande ist, den Zerfall der nächstfolgenden zu verhindern.

Aus den optischen Messungen der vorliegenden Arbeit und unter Mitbenutzung der Beobachtungen anderer Autoren gelangt

53. Fr. Salaquarda, Sklarské Rozhledy XII, Jg. 1935, S. 92.
34. W. Weyl und E. Thümen, Sprechsaal, Bd. 66, Jg. 1933, S. 197.

man so zu folgender Anordnung der Farboxyde nach ihrer Instabilität und damit nach dem Sauerstoffdruck:

Fallender Sauerstoffdruck

$$\xrightarrow{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}$$

$$Mn_2O_3—CrO_3—CeO_2—As_2O_5—Sb_2O_5—Fe_2O_3$$

$$\xleftarrow{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}$$

Steigender Sauerstoffdruck

Die Stellung von Mn_2O_3, CeO_2, As_2O_5 und Fe_2O_3 ergibt sich aus den optischen Beobachtungen dieser Arbeit; sie wird bestätigt durch ältere Untersuchungen von W. Weyl[60], insbesondere hinsichtlich der entfärbenden Wirkung von Mn_2O_3 auf die FeO-Färbung der Eisengläser durch die Arbeiten von Turner und Weyl.

Bezüglich des Platzes, der dem CrO_3 anzuweisen ist, bestehen noch Zweifel, jedoch steht fest, daß es vor As_2O_5 zu stehen kommt; seine Eingliederung zwischen Mn_2O_3 und CeO_2 entspricht indessen nur einer gewissen Wahrscheinlichkeit.

Um dem Antimonpentoxyd einen Platz geben zu können, wurden einige orientierende Versuche ausgeführt, bei denen in einigen Eisen- und Mangangläsern As_2O_3 durch äquivalente Mengen von Sb_2O_3 ersetzt wurde. Wie durch As_2O_5, so wird der Zerfall von Fe_2O_3 auch durch Sb_2O_5 verhindert, doch ist die Wirkung von As_2O_5 stärker, als die von Sb_2O_5. Hiernach war Sb_2O_5 zwischen As_2O_5 und Fe_2O_3 einzureihen. Im übrigen bestätigte die Prüfung der Mangangläser, daß Sb_2O_5 den Zerfall von Mn_2O_3 weniger hemmt, als As_2O_5, denn schon der Augenschein zeigte, daß die Einführung von Sb_2O_3 zu einer stärkeren Aufhellung führt, als die von As_2O_3.

An dieser Stelle muß betont werden, daß die Instabilitätskette mehr prinzipielle Bedeutung hat, als daß sie in ihren Einzelheiten bereits als gesichert gelten könnte. Sie ist das vorläufige Ergebnis der eigenen und der Untersuchungen anderer Autoren; sie hat infolgedessen empirischen Charakter, und das ist wichtig, weil die Instabilität in dem hier gebrauchten Sinne nicht nur vom Zersetzungspotential, sondern auch von der Zersetzungsgeschwindigkeit der einzelnen Oxyde abhängen wird, und weil es nicht ausgeschlossen ist, daß auch das absolute Mengenverhältnis zweier Oxyde beim Vergleich ihrer

60. W. Weyl, 18. Beiheft d. Zt. f. angewandte Chem. 1935.

„Instabilität“ noch berücksichtigt werden muß, was bisher nicht geschehen ist, da die untersuchten Mengen der Größenordnung nach immer äquivalent waren. Somit erweist sich die Instabilität eines Oxydes im Glase im ganzen gesehen als eine komplizierte Summeneigenschaft, die sich nicht leicht zahlenmäßig definieren läßt.

Schon eine Änderung in der Zusammensetzung des Grundglases dürfte in dieser Hinsicht nicht ohne Wirkung sein, doch wurde dieser Frage nicht weiter nachgegangen. Weit stärkere Veränderungen sind dagegen zu erwarten, wenn man sich in ein anderes Temperaturgebiet begibt.

Tritt mit sinkender Temperatur ein Stellungswechsel einzelner Glieder innerhalb der Instabilitätsreihe auf, so befinden sich im erkalteten Glase unter Umständen Oxyde nebeneinander, welche in diesem Temperaturgebiet eigentlich nicht nebeneinander existieren können, so daß nunmehr eine Reaktion, die sich in der heißen Glasschmelze zwischen zwei Oxyden abgespielt hat, in der Kälte gewissermaßen rückwärts laufen müßte. Auf diese Weise ließen sich vielleicht manche der bekannten nachträglichen Verfärbungen an Gläsern deuten.

Leider fehlt es bis heute an einem Maßstabe für die Aufstellung der Stabilitätsreihe als Temperaturfunktion. Der Sauerstoffdruck allein genügt nicht, das Wesen des ganzen Erscheinungskomplexes zu erklären. Es wäre sonst unbedingt lohnend, so wie dies H. Möttig und W. Weyl[33] getan haben, die verschiedenen Oxyde im echten Gleichgewicht bei hohen Sauerstoffdrucken im Glas einzuschmelzen und zu studieren.

Im Rahmen der Aufgabe, die sich die vorliegende Arbeit gestellt hat, muß es genügen, daß die aufgestellte Stabilitätskette nicht nur das den älteren Autoren unverständliche gegensätzliche Verhalten des Arseniks gegenüber der Mangan- und Eisenfärbung zu erklären vermag, sondern daß mit ihrer Hilfe auch mancherlei andere Zusammenhänge übersehen werden können.

So müßte zum Beispiel die große Instabilität des dreiwertigen Mangans dasselbe zu einem ausgezeichneten Läuterungsmittel machen, wenn nicht seine große Farbkraft diesem Verwendungs-

33. H. Möttig und W. Weyl, Glastechn. Ber., Bd. 11, Jg. 1933, S. 67.

zwecke im Wege stände. Bei der Herstellung der Versuchsschmelzen für die optischen Untersuchungen zeigte sich denn auch schon, daß die Mangangläser verhältnismäßig blasenfrei waren.

Neben den schon erwähnten Verfärbungserscheinungen kann vielleicht durch den Stellungswechsel von Oxyden in der Instabilitätsreihe auch die Gasentwicklung erklärt werden, die bei manchen Gläsern beim Erkalten auftritt.

B. Long[61] hat gefunden, daß Titangläser, insbesondere Borosilikate, bei stark reduzierendem Schmelzen violette Gläser ergeben, welche bei raschem Abkühlen als solche erstarren. Kühlt man sie jedoch langsam ab oder tempert man das erhaltene Glas bei Temperaturen von ungefähr 600 °, so setzt eine heftige Reaktion ein, bei welcher Gase frei werden. Diese blähen die gesamte Glasmasse auf das Mehrfache ihres ursprünglichen Volumens auf. Der Vorgang findet technische Anwendung zur Herstellung von sehr leichten, Wärme und Schall isolierenden Bausteinen.

Eine ähnliche Gasentwicklung beobachtete W. Weyl[62] an gewissen Chromgläsern, und hier war es möglich, den Reaktionsmechanismus im einzelnen aufzuklären.

Das Chromoxyd geht normalerweise in die Glasschmelze in dreiwertiger Form über. Bei sehr starker Reduktion und bei Anwendung hoher Temperaturen ist es nach A. Dubois[63] aber möglich, blaue Chromgläser zu erschmelzen, in welchen wahrscheinlich das Chrom als Chromoverbindung enthalten ist. Chromoverbindungen, welche bei hohen Temperaturen nur unter äußerst reduzierenden Bedingungen entstehen, müssen bei gewöhnlicher Temperatur auch im Glas eine intensive Reduktionswirkung ausüben. Diese geht so weit, daß CrO imstande ist, die Wasser- und Kohlendioxydreste, welche in einem normalen Glase als Schmelzrelikte vorhanden sind, zu Wasserstoff und Kohlenoxyd zu reduzieren. Da diese Gase im Glas praktisch unlöslich sind, bedingt ihre Entstehung das Aufblähen der Glasmasse; gleichzeitig tritt wegen der Oxydation von CrO zu Cr_2O_3 ein Farbumschlag von blau

61. Nach einer persönlichen Mitteilung von Herrn Direktor Dr. B. Long und Deutsche Patentanmeldung Klasse 32 b, Gruppe 1, Nr. S 116 690 vom 7. 1. 1935.

62. Unveröffentlichte Mitteilung.

63. Hermann Thiene, „Glas", Bd. 1, S. 227.

nach grün ein. Wenn nun nach B. L o n g titanhaltige Borosilikatgläser diese Gasentwicklung in besonders starkem Maße zeigen, so läßt sich dies dadurch erklären, daß diese Gruppe befähigt ist, besonders große Mengen Wasser bis zu hohen Temperaturen festzuhalten.

Es wäre interessant, einmal zu untersuchen, welche Oxyde dazu neigen, mit den Schmelzrelikten, also vor allem mit Kohlensäure und Wasser, in der Glasschmelze mit sinkender Temperatur zu reagieren. Auf diese Weise ließe sich vielleicht das Auftreten von sogenannten Spätgispen erklären.

F. Ausblick auf eine weitere Bearbeitung der Einschmelzvorgänge.

Die vorliegende Arbeit gibt einen Ausschnitt aus den Problemen, welche beim Einschmelzen technischer Glasgemenge auftreten. Die Entwicklung der Fluoreszenzmethode bietet das Rüstzeug für eine planmäßige Weiterforschung über den Vorgang der Glasbildung selbst. Die wenigen Versuchsreihen zeigen bereits, wie es möglich ist, Glasbildung und Reaktionsgeschwindigkeit eines Gemenges durch Zusätze zu beeinflussen. Eine planmäßige Erforschung auch anderer Zusätze auf die Geschwindigkeit der Glasbildung in verschiedenartigen Gemengen verspricht weitere Erkenntnisse, die, wie z. B. die Frage des Ersatzes von Borax durch andere Stoffe, auch volkswirtschaftliche Bedeutung haben können.

Die wichtigen Probleme der Läuterung und der Entfärbung wurden vorzugsweise unter dem Gesichtspunkte der Arsenikwirkung bearbeitet. Die gewonnenen Erkenntnisse über die Wirkung des Arseniks liefern durch die Aufstellung einer Instabilitätsreihe schon jetzt ein abgerundetes Bild über die Wechselbeziehung der Farboxyde zueinander; sie eröffnen damit neue Möglichkeiten, um die Verfärbung des Glases und andere Erscheinungen, wie das Auftreten von Spätgispen, wissenschaftlich zu bearbeiten.

Dem Verhalten des Arsens dürfte das des Antimons am nächsten kommen, doch besitzt das Antimon, abgesehen von einigen Spezialgläsern, keine erhebliche Bedeutung für die Glasindustrie. Dafür hat aber ein anderer Zweig der Silikatindustrie, die Emailindustrie, beträchtliches Interesse an der Wirkung des

Antimons, da seine Verbindungen nicht nur gelegentlich als Trübungsmittel eingeführt werden, sondern auch für den Farbton mitbestimmend sind. Hier, wie überhaupt hinsichtlich der Frage der Wechselwirkung zwischen verschiedenen Farboxyden, herrscht aber in der Emailindustrie noch beträchtliche Unkarheit, so daß L. Stuckert in seinem Buch über die Emailfabrikation die Erforschung dieser Zusammenhänge als dringend erforderlich bezeichnet. Tensimetrische und analytische Untersuchungen, sowie Messungen der spektralen Absorption an Antimongläsern, würden sich somit nicht nur für die Glasindustrie, sondern mehr noch für die Emailindustrie als wertvoll erweisen.

Dabei ließe sich auch die immer noch umstrittene Frage bearbeiten, inwieweit der Zerfall des fünfwertigen Antimons durch Temperatur und Veränderung des Grundglases, bezw. der Grundemail, zu beeinflussen ist. Diese Frage verdient Interesse, weil sie eng verbunden ist mit der Giftigkeit antimonhaltiger Emails, denn dreiwertige Antimonverbindungen besitzen eine größere Giftwirkung als fünfwertige.

Schließlich spielen Oxydationsgleichgewichte auch in der Keramik eine Rolle, weil von ihnen der Farbton gebrannter Tone und anderer keramischer Massen beeinflußt wird. Hier wäre es wichtig, vor allem das Titanoxyd in die Untersuchungsreihe mit einzubeziehen; seine Rolle ließ sich aber zweifellos in ähnlicher Weise klären, wie dies bei anderen Farboxyden in der vorliegenden Arbeit geschehen ist.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 15. Januar 1935 bis zum 15. Oktober 1936 am Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem angefertigt. Es ist mir ein Bedürfnis, dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. W. Eitel, sowie dem Leiter der Abteilung für Glasforschung, Herrn Dr. W. Weyl, auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihre stetige Anteilnahme und Förderung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Claus K ü h l, wurde geboren in Berlin-Lichterfelde am 14. Dezember 1910 als Sohn des Chemikers und Honorarprofessors an der Technischen Hochschule Berlin Dr. phil. Hans Kühl. Vom 6. bis zum 18. Lebensjahr besuchte ich das humanistische Gymnasium in Berlin-Lichterfelde, wo ich Ostern 1929 die Reifeprüfung ablegte. Dem Studium der Chemie widmete ich mich an den Universitäten zu Freiburg i. B. und Berlin. In den Jahren 1933 und 1934 bestand ich in Berlin den 1. und 2. Teil des Verbandsexamens.